

REMARKS/ARGUMENTS

Claims 11-18 are pending. By this Amendment, claims 11 and 18 are amended. Support for the amendments to claims 11 and 18 can be found, for example, in the present specification at page 5, line 21 to page 6, line 7, and in original claims 11 and 18. No new matter is added. In view of the foregoing amendments and following remarks, reconsideration and allowance are respectfully requested.

Information Disclosure Statement

The Examiner has not yet acknowledged consideration of several references identified on the Form PTO-1449 submitted with the February 3, 2004 Information Disclosure Statement. In accordance with the Examiner's request, Applicants have attached copies of the references cited in the February 3, 2004 Information Disclosure Statement. The Examiner is requested to acknowledge consideration of each reference cited on the Form PTO-1449, by initialing the form and returning the initialed form to the undersigned.

Rejection Under 35 U.S.C. §102

A. Gallus

The Office Action rejects claims 11-17 under 35 U.S.C. §102(b) over U.S. Patent No. 5,931,579 to Gallus et al. ("Gallus"). Applicants respectfully traverse the rejection.

Claim 11 recites "[a] reactor, comprising: a plurality of reactor sections; means for removing a reaction mixture from one of the plurality of reactor sections and recycling the reaction mixture to one of the plurality of reactor sections; and means for controlling reaction temperature in the plurality of reactor sections; wherein: each pair of adjacent reactor sections is separated by a dividing wall; each dividing wall comprises at least one orifice; and a nozzle

extends into a first reactor section of the plurality of reactor sections" (emphasis added).

Gallus does not disclose or suggest such a reactor.

The Office Action asserts that Gallus describes a reactor including each and every feature of the reactor of claim 11. *See* Office Action, page 5. Notwithstanding this assertion, Gallus provides no disclosure or suggestion of a reactor including means for removing a reaction mixture from one of the plurality of reactor sections and recycling the reaction mixture to one of the plurality of reactor sections. In the reactor of Gallus, a first material flow 4 enters a mixing chamber 2 from a bent duct 5 and a second material flow 6 enters the mixing chamber 2 from a distribution chamber 3. *See* Gallus, column 3, lines 29 to 35. The resulting reaction mixture is mixed and reacted in the mixing chamber 2 and then discharged via the outlet duct 18. *See* Gallus, column 3, lines 35 to 39. In no instance is the reaction mixture removed from the mixing chamber 2 and then recycled back into the mixing chamber or any other portion of the reactor. Furthermore, Gallus discloses no means by which such removal and recycling could be carried out. Accordingly, Gallus fails to disclose or suggest each and every element of claim 11.

As explained, claim 11 is not anticipated by Gallus. Claims 12-17 depend from claim 11 and, thus, also are not anticipated by Gallus. Accordingly, reconsideration and withdrawal of the rejection are respectfully requested.

B. Sechrist

The Office Action rejects claims 11-13 and 16-18 under 35 U.S.C. §102(b) over U.S. Patent No. 5,762,888 to Sechrist ("Sechrist"). Applicants respectfully traverse the rejection.

Claim 11 is set forth above. Claim 18 recites "[a] reactor, comprising: a plurality of reactor sections; means for removing a reaction mixture from one of the plurality of reactor sections and recycling the reaction mixture to one of the plurality of reactor sections; and

means for controlling reaction temperature in the plurality of reactor sections; wherein: each pair of adjacent reactor sections is separated by a dividing wall; each dividing wall comprises at least one orifice ..." (emphasis added). Sechrist does not disclose or suggest such reactors.

The Office Action asserts that Sechrist describes a reactor including each and every feature of the reactors of claims 11 and 18. *See* Office Action, page 9. Notwithstanding this assertion, Sechrist provides no disclosure or suggestion of a reactor including means for removing a reaction mixture from one of the plurality of reactor sections and recycling the reaction mixture to one of the plurality of reactor sections. In the reactor of Sechrist, a catalyst passes through a nozzle 20 and into a chamber 16, and reactants pass through a nozzle 24 and into the chamber 16. *See* Sechrist, column 5, lines 46 to 50. The catalyst and reactants then travel through tubes 12 to the collection chamber 18. *See* Sechrist, column 6, lines 5 to 17. The catalyst and reactants are finally extracted via the catalyst withdrawal nozzle 38 and the product outlet nozzle 60. *See* Sechrist, column 5, lines 52 to 55; column 6, lines 54 to 57. As with Gallus discussed above, in no instance is the reaction mixture in the reactor of Sechrist removed from a reactor section then recycled back into that or another reactor section. Furthermore, Sechrist discloses no means by which such removal and recycling could be carried out. Accordingly, Sechrist fails to disclose or suggest each and every element of claims 11 and 18.

As explained, claims 11 and 18 are not anticipated by Sechrist. Claims 12, 13, 16 and 17 depend from claim 11 and, thus, also are not anticipated by Sechrist. Accordingly, reconsideration and withdrawal of the rejection are respectfully requested.

C. Perry

The Office Action rejects claims 11-13 under 35 U.S.C. §102(b) over Perry's Chemical Engineers' Handbook (7th ed.) 23:1-53 (1997) ("Perry"). Applicants respectfully traverse the rejection.

Claim 11 is set forth above. Perry does not disclose or suggest such a reactor.

The Office Action asserts that Perry describes a reactor including each and every feature of the reactor of claim 11. *See* Office Action, page 10. Notwithstanding this assertion, Perry provides no disclosure or suggestion of a reactor including means for removing a reaction mixture from one of the plurality of reactor sections and recycling the reaction mixture to one of the plurality of reactor sections. In the reactor of Perry, a reactant enters through an inlet, trickles over two catalyst beds, and then exits through an outlet. *See Perry*, page 23-54, FIG. 23-39. Nowhere does Perry disclose that a reaction mixture is removed from a portion of the reactor and then recycled back into that or another portion of the reactor. Furthermore, Perry discloses no means by which such removal and recycling could be carried out. Accordingly, Perry fails to disclose or suggest each and every element of claim 11.

As explained, claim 11 is not anticipated by Perry. Claims 12 and 13 depend from claim 11 and, thus, also are not anticipated by Perry. Accordingly, reconsideration and withdrawal of the rejection are respectfully requested.

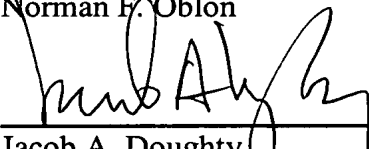
Conclusion

For the foregoing reasons, Applicants submit that claims 11-18 are in condition for allowance. Prompt reconsideration and allowance are respectfully requested.

Respectfully submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon



Jacob A. Doughty
Registration No. 46,671

Customer Number

22850

Tel: (703) 413-3000

Fax: (703) 413 -2220

(OSMMN 06/04)

Attachments:

References (5)



AUSLEGESCHRIFT 1 128 428

F 29133 IVb/12 o

ANMELDETAG: 8. AUGUST 1959

BEKANNTMACHUNG

DER ANMELDUNG

UNDAUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 26. APRIL 1962

1

Die Carbonsäureester tertiärer aliphatischer Alkohole lassen sich bekanntlich nach den üblichen, unter Verwendung von Säuren als Katalysatoren ausgeführten Veresterungsverfahren nicht herstellen, da tertiäre Alkohole im sauren Medium dehydratisiert werden und in die entsprechenden Olefine übergehen. Bei der Herstellung dieser Ester aus tertiären Alkoholen muß darum eine saure Reaktion während der Veresterung vermieden werden, was bekanntlich dadurch erreicht werden kann, daß man Carbonsäurechloride oder -anhydride mit Alkali-, Erdalkali- oder auch Aluminiumverbindungen der tertiären Alkohole oder unmittelbar mit tertiären Alkoholen in Gegenwart tertiärer Basen wie Pyridin oder Dimethylanilin umsetzt.

Ferner ist die Herstellung tertiärer Carbonsäurealkylester durch Umesterung der Formiate tertiärer Alkohole bekannt, wobei man Alkalien als Katalysatoren verwendet. Dieses Verfahren ist jedoch sehr umständlich und kostspielig, da die Herstellung von Ameisensäure-tertiär-alkylestern nach den bisher bekannten Verfahren schwierig ist und beispielsweise die umständliche Darstellung des gemischten Ameisensäure-Essigsäureanhydrids verlangt.

Ähnliches gilt auch von den anderen obenerwähnten Verfahren, so daß sie für eine technische Durchführung nicht in Frage kommen.

Ein weiteres bekanntes Verfahren zur Herstellung von Carbonsäure-tertiär-alkylestern beruht auf der Anlagerung von Carbonsäuren an tertiäre Olefine. Bei dieser Anlagerung stellt sich ein Gleichgewicht ein, bei dem die Esterbildung um so mehr überwiegt, je stärker die Carbonsäure ist. So ist bekannt, daß die relativ starken fluorierten Essigsäuren, wie Trifluoressigsäure, sehr glatt mit tertiären Olefinen, wie Isobuten, reagieren, wobei der Zusatz eines Katalysators nicht erforderlich ist. Im allgemeinen wird jedoch für die Anlagerung von Carbonsäuren an tertiäre Olefine ein Katalysator benötigt. Als Katalysatoren wurden bisher Zinkchlorid, Bortrifluorid, konzentrierte Schwefelsäure oder auch Arylsulfonsäuren vorgeschlagen. Die Ausbeuten an Carbonsäure-tertiär-alkylestern sind bei Verwendung dieser Katalysatoren unbefriedigend, da die Einwirkung dieser Katalysatoren auf die besonders reaktionsfähigen tertiären Olefine zur Bildung unerwünschter, zum Teil polymerer Nebenprodukte führt. Darüber hinaus besitzt die meistens verwendete Schwefelsäure die unangenehme Eigenschaft, zu oxydieren und zu sulfonieren, wobei Schwefeldioxyd, Emulsionen und teerige Produkte gebildet werden und manche Carbonsäuren, wie Ameisensäure, mindestens teilweise zersetzt werden. Die bisher bekannten Verfahren zur Herstellung von Carbonsäure-tertiär-

Verfahren zur Herstellung
von Carbonsäure-tertiär-alkylestern
und zur Abtrennung und bzw. oder
Gewinnung von tertiären Olefinen aus diese
enthaltenden Kohlenwasserstoffgemischen

Anmelder:

Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft
vormals Meister Lucius & Brüning,
Frankfurt/M., Brüningstr. 45

Dr. Hans Fernholz, Bad Soden (Taunus),
und Dr. Eberhard Mundlos, Frankfurt/M.-Höchst,
sind als Erfinder genannt worden

2

alkylestern sind darum, wenn überhaupt, nur in beschränktem Maße technisch ausführbar.

Es wurde nun gefunden, daß sich Tertiäralkylester aus Carbonsäuren und tertiären Olefinen in ausgezeichneter Weise herstellen lassen, wenn man die Carbonsäuren mit tertiären Olefinen in Gegenwart von Polyphosphorsäure bei einer Temperatur zwischen -20 und $+15^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise zwischen -10 und $+10^{\circ}\text{C}$, umsetzt. Dieser Befund ist überraschend, da sich herausstellte, daß bei der Einwirkung von Polyphosphorsäure auf tertiäre Olefine, wie Isobutylen, bei einer Temperatur oberhalb 15°C in Anwesenheit von Carbonsäuren, wie Essigsäure, quantitativ Polymerisationsprodukte des Olefins, wie Di- und Triisobutylen, gebildet werden, während bei einer Temperatur unterhalb 10°C ausschließlich Carbonsäure-tertiär-alkylester, wie Essigsäure-tertiär-butylester, entstehen.

Als Polyphosphorsäure bezeichnet man bekanntlich Lösungen von Diphosphorpentoxyd (P_2O_5) in handelsüblicher konzentrierter Phosphorsäure. Für die Durchführung des Verfahrens der Erfindung sind Phosphorsäurelösungen geeignet, die auf 100 Gewichtsteile Orthophosphorsäure 20 bis 90, vorzugsweise 50 bis 85, Gewichtsteile Diphosphorpentoxyd enthalten.

Als Carbonsäuren kommen allgemein Verbindungen mit einer oder mehreren Carboxylgruppen in Betracht, also aliphatische, alicyclische, aromatische oder heterocyclische Carbonsäuren, wie Ameisensäure, Essigsäure,

Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, α -Methylbuttersäure, Diäthylelessigsäure, Trimethylelessigsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Sorbinsäure, Malonsäure, Malonsäuremonoäthylester, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Monochloressigsäure, Alanin, Milchsäure, Lävulinsäure, Cyanessigsäure, Hexahydrobenzoesäure, o-, m-, p-Toluylsäure, Phthalsäure, Zimtsäure, p-Hydroxybenzoesäure, p-Nitrobenzoesäure, o-, m-, p-Chlorbenzoesäure, p-Aminobenzoesäure, Nikotinsäure und Isonikotinsäure. Als tertiäre Olefine bezeichnet man bekanntlich Äthylenderivate mit einem tertiären Kohlenstoffatom an der Doppelbindung. Die wichtigsten für den Einsatz in Frage kommenden Vertreter dieser Gruppe sind z. B. Isobutylen, 2-Methyl-buten-1, 2-Methyl-buten-2, 2,3-Dimethyl-buten-1, 2-Methyl-penten-1, 2-Methyl-hexen-1. Gegebenenfalls kann man auch Gemische von Olefinen verwenden, vor allem dann, wenn sich aus diesen ein oder derselbe Ester bildet.

Bei der Ausführung des Verfahrens der Erfindung ist es zweckmäßig, die Polyphosphorsäure vorzulegen und die Carbonsäure zuzumischen, so daß beide Säuren zweckmäßig stets im Gewichtsverhältnis 10 : 1 bis 1 : 10, vorzugsweise 6 : 1 bis 1 : 6, im Gemisch vorliegen. Diesem Gemisch wird dann unter Kühlung und vorteilhaft unter Rühren das tertiäre Olefin zugesetzt, wobei die Temperatur möglichst nicht $+10^{\circ}\text{C}$ überschreiten soll. Dies gilt sowohl für die diskontinuierliche als auch kontinuierliche Durchführung der Esterbildung. Bei diskontinuierlicher Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die Anwendung eines geringen Überdrucks bis zu 5 at, vorzugsweise bis 3 at, zweckmäßig sein. Im allgemeinen ist die Anwendung eines Überdruckes jedoch nicht erforderlich, so daß eine kontinuierliche Arbeitsweise leicht durchführbar ist, beispielsweise mit Hilfe einer Säule, die vorteilhaft im unteren Teil, in dem sich das Carbonsäure-Polyphosphorsäure-Gemisch befindet, mit einem Röhreinsetz versehen ist, während der obere Teil als Beruhigungszone dient. Das tertiäre Olefin und die Carbonsäure werden im Gemisch am Boden der Säule zugeführt, der sich bildende Ester scheidet sich im oberen Teil der Säule ab und kann leicht abgezogen und nach Waschen mit Wasser und Trocknen, z. B. mit Natriumsulfat oder Magnesiumsulfat, durch Destillation, vorteilhaft in Gegenwart geringer Mengen an Natriumhydrogencarbonat, gereinigt werden.

Verwendet man Carbonsäuren, die in der Polyphosphorsäure schwer löslich sind, so ist es zweckmäßig, ihre Lösungen in solchen Lösungsmitteln einzusetzen, die gegenüber Polyphosphorsäure indifferent sind. Besonders geeignet als indifferente Lösungsmittel sind Äther, Diäthyläther, Diisopropyläther, Dihexyläther, vorteilhaft cyclische Äther, wie Dioxan oder Tetrahydrofuran. Zweckmäßig verwendet man möglichst konzentrierte, aber mindestens 10%ige Carbonsäurelösungen.

Die besonderen Vorteile des Verfahrens der Erfindung bestehen darin, daß auch sonst schwer zu veresternde Carbonsäuren wie tertiäre Carbonsäuren, z. B. Trimethylelessigsäure, in die tertiären Alkylester übergeführt werden können. Da Polyphosphorsäure unter den Bedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens auch leicht zersetzliche Carbonsäuren nicht angreift, besitzt das Verfahren gegenüber den bisher bekannten Verfahren den Vorteil einer allgemeinen Anwendbarkeit. Beispielsweise können nach dem Ver-

fahren der Erfindung die bisher schwer zugänglichen Ameisensäure-tertiär-alkylester leicht und in nahezu quantitativen Ausbeuten hergestellt werden. Ein weiterer Vorteil beruht auf der Tatsache, daß Polyphosphorsäure unter den Bedingungen des Verfahrens der Erfindung selektiv die Anlagerung von Carbonsäuren an tertiäre Olefine katalysiert, während primäre oder sekundäre Olefine bei den hier angewandten Bedingungen nicht umgesetzt werden.

Da Polyphosphorsäure unter den Bedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens eine selektive Anlagerung von tertiären Olefinen an Carbonsäuren bewirkt, läßt sich das Verfahren in ausgezeichneter Weise dazu verwenden, tertiäre Olefine aus Gemischen mit primären und sekundären Olefinen sowie anderen Kohlenwasserstoffen abzutrennen. Beispielsweise wird Isobutylen aus der C_4 -Fraktion, die bei Crackprozessen anfällt und außerdem Butan, Butan-1 und Butadien enthält, quantitativ abgetrennt, wenn man vorteilhaft in Polyphosphorsäure leicht lösliche Carbonsäuren wie Ameisensäure, Essigsäure oder Propionsäure verwendet. Die dabei entstehenden Carbonsäure-tertiär-alkylester können als solche, beispielsweise als Lösungsmittel, oder z. B. der Essigsäure-tertiär-butylester als Treibstoffzusatz zur Erhöhung der Octanzahl, verwendet werden, oder sie können zu den entsprechenden tertiären Alkoholen verseift werden. Da Carbonsäure-tertiär-alkylester bekanntlich bei höheren Temperaturen in Gegenwart katalytischer Mengen starker Säuren in die Bestandteile zerfallen, besteht die weitere Möglichkeit, das Verfahren der Erfindung zur Wiedergewinnung und Reinigung tertiärer Olefine anzuwenden.

Beispiel 1

In ein Gemisch aus 500 g Ameisensäure und 100 g Polyphosphorsäure, die aus 117 Gewichtsteilen 85%-iger Phosphorsäure und 100 Gewichtsteilen Diphosphorpentoxid (P_2O_5) hergestellt wurde, werden innerhalb von 3 Stunden bei 0°C unter Rühren bei Normaldruck 310 l 79%iges Isobutylen eingeleitet. Nach weiteren 30 Minuten Rühren werden dem Reaktionsgemisch 1500 ccm Eiswasser zugesetzt, die obere, den Ester enthaltende Schicht abgetrennt, diese über Natriumsulfat getrocknet und über 10 g Natriumhydrogencarbonat destilliert. Ausbeute: 1060 g Ameisensäure-tertiär-butylester ($\text{Kp}_{760} = 81,5$ bis 83°C).

Beispiel 2

Zu einem Gemisch aus 100 g der im Beispiel 1 erwähnten Polyphosphorsäure und 100 g Ameisensäure werden unter Rühren und Kühlung auf -5 bis 0°C 152 g 2-Methyl-buten-2 gegeben. Nach Beendigung der exothermen Reaktion werden dem Gemisch 500 ccm Eiswasser zugesetzt. Die obere Schicht wird abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und über 2 g Natriumhydrogencarbonat destilliert. Ausbeute 186 g Ameisensäure-tertiär-amylester ($\text{Kp}_{760} = 112$ bis 113°C).

Beispiel 3

Zu einem Gemisch aus 150 g der im Beispiel 1 erwähnten Polyphosphorsäure und 100 g Ameisensäure werden unter Rühren bei etwa 0°C 170 g 3-Methyl-penten-2 gegeben. Nach Beendigung der Reaktion und Zusatz von 800 ccm Eiswasser wird die obere Schicht abgetrennt, mit verdünnter wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und destilliert. Aus-

beute: 162 g Ameisensäureester des 3-Methyl-pentans-3 (Kp.₇₆₀ = 139 bis 141°C).

Beispiel 4

Zur kontinuierlichen Herstellung des Ameisensäure-tertiär-butylesters wird eine mit Kühlmantel und im unteren Teil mit Rührvorrichtung versehene Säule (»Schwingsäule«) bis etwa zu einem Drittel ihres Volumens mit einem Gemisch aus 200 g Ameisensäure und 1000 g aus 160 Gewichtsteilen 85%iger Phosphorsäure und 100 Gewichtsteilen Diphosphorpentoxid (P₂O₅) hergestellten Polyphosphorsäure gefüllt. In dieses Gemisch werden stündlich bei -10 bis -5°C unter Rühren 100 l Isobutylen bei Normaldruck und 206 g Ameisensäure eingeleitet. Der entstehende Ester scheidet sich im oberen Teil der Säule ab. Zur Beschleunigung der Abscheidung kann ein bei 200 bis 220°C siedendes Gemisch von Paraffinkohlenwasserstoffen verwendet werden. Es werden stündlich etwa 430 g Ameisensäure-tertiär-butylester gewonnen, die durch Destillation gemäß Beispiel 1 gereinigt werden.

Beispiel 5

Wie im Beispiel 4 werden stündlich bei -5 bis +5°C 135 g Essigsäure und 153 l eines Gemisches, das neben Butan und Butadien 33% Isobutylen enthält, bei Normaldruck in eine Lösung von 400 g Essigsäure und 800 g der im Beispiel 1 beschriebenen Polyphosphorsäure geleitet. Es werden stündlich etwa 250 g Essigsäure-tertiär-butylester erhalten, die durch Destillation (Kp.₇₅₀ = 96 bis 98°C) gereinigt werden. Das Gemisch der das Reaktionsgefäß verlassenden unveränderten Gase enthielt neben Butan und Butadien nur noch etwa 3 bis 4% Isobutylen.

Beispiel 6

In einem mit Rührer versehenen Druckgefäß von 3 l Inhalt werden zu einem Gemisch aus 500 g der im Beispiel 1 beschriebenen Polyphosphorsäure und 250 g Buttersäure 230 g flüssiges, 75%iges Isobutylen gegeben. Nach dem Schließen des Gefäßes wird das Gemisch mit Eiswasser gekühlt und durchgerührt. Die Temperatur steigt vorübergehend auf +10°C, der Druck auf 3 at. Die Reaktion ist nach 30 Minuten beendet. Nach Zusatz der anderthalbfachen Volummenge Wassers wird die obere Schicht abgetrennt, mit Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und destilliert. Es werden neben 119 g nicht umgesetzter Buttersäure 190 g Buttersäure-tertiär-butylester (Kp.₁₃ = 40 bis 41°C) erhalten.

Die Beispiele 7 bis 10 wurden in der im Beispiel 6 beschriebenen Vorrichtung in der dort angegebenen Weise und unter den dort angegebenen Bedingungen durchgeführt.

Beispiel 7

220 g flüssiges 75%iges Isobutylen werden mit 220 g Propionsäure in 500 g Polyphosphorsäure umgesetzt und aufgearbeitet. Neben 62 g nicht umgesetzter Propionsäure werden 250 g Propionsäure-tertiär-butylester erhalten (Kp.₇₆₀ = 120,5 bis 121,5°C).

Beispiel 8

150 g flüssiges 75%iges Isobutylen werden mit 300 g α -Methylbuttersäure in Gegenwart von 600 g Poly-

phosphorsäure umgesetzt und aufgearbeitet. Neben 170 g nicht umgesetzter α -Methylbuttersäure werden 280 g tertiär-Butylester (Kp.₆ = 28 bis 30°C) erhalten.

Beispiel 9

230 g flüssiges Isobutylen werden mit 250 g Trimethylessigsäure in Gegenwart von 500 g Polyphosphorsäure umgesetzt und aufgearbeitet. Neben 160 g nicht umgesetzter Trimethylessigsäure werden 140 g Ester (Kp.₂₃ = 40 bis 42°C) erhalten.

Beispiel 10

150 g flüssiges 75%iges Isobutylen werden zu einem aus 240 g Benzoesäure, 300 g Dioxan und 700 g Polyphosphorsäure bestehenden Gemisch gegeben. Nach 8stündigem Rühren wird das Gemisch mit 1200 g Wasser versetzt, die obere Schicht mit wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Ausbeute: 180 g Benzoesäure-tertiär-butylester (Kp.₁₃ = 96 bis 98°C).

Die nicht umgesetzte Benzoesäure wurde nicht abgetrennt.

Beispiel 11

In ein gertührtes Gemisch aus 200 g der im Beispiel 1 beschriebenen Polyphosphorsäure und 500 g handelsüblicher Acrylsäure wird bei 0 bis 5°C 89%iges Isobutylen so eingeleitet, daß nach etwa 2 Stunden 80 l Isobutylen aufgenommen sind. Danach werden zum Reaktionsgemisch unter ständigem Rühren und Einleiten von Isobutylen weitere 940 g Acrylsäure zugegeben. Nach Beendigung der Isobutylenaufnahme wird das Gemisch noch 1 Stunde weiter gerührt, dann in Eiswasser gegossen, die obere, den Ester enthaltende Schicht abgetrennt, mit verdünnter Sodalösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bei Normaldruck — am besten in Gegenwart eines der für Acrylsäure üblichen Stabilisatoren — destilliert. Es werden 2400 g Acrylsäure-tertiär-butylester (Kp. = 118 bis 119°C) erhalten.

Beispiel 12

In einem mit Rührer versehenen Druckgefäß werden zu einem aus 400 g der im Beispiel 1 beschriebenen Polyphosphorsäure, 400 g Essigsäure und 300 g Milchsäure bestehenden Gemisch 1100 g flüssiges 89%iges Isobutylen gegeben. Nach dem Schließen des Gefäßes wird das Gemisch auf 0 bis 2°C gekühlt und 3 Stunden gerührt. Die Temperatur steigt vorübergehend auf 8°C. Nach Zusatz der zweifachen Volummenge Wasser zum Gemisch wird die obere, das Estergemisch enthaltende Schicht abgetrennt, mit verdünnter Sodalösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der Essigsäure-tertiär-butylester wird zuerst bei Normaldruck, der Milchsäureester danach im Vakuum bei 9 bis 12 mm Quecksilber destilliert. Es wurden 735 g tertiär-Butylacetat (Kp.₇₅₀ = 96 bis 98°C) und 410 g tertiär-Butylacetat (Kp.₁₀ = 52 bis 55°C) erhalten.

Beispiel 13

In einem mit Rührer versehenen Druckgefäß werden 1200 g flüssiges 89%iges Isobutylen mit einem Gemisch aus 400 g Essigsäure, 300 g Alanin und 400 g der im Beispiel 1 beschriebenen Polyphosphorsäure umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird dann in über-

schüssige, eiskalte 2n-Natronlauge gegossen, wobei sich das Estergemisch als obere Schicht abtrennt. Nach dem Waschen mit Wasser und dem Trocknen über Natriumsulfat wird tertiär-Butylacetat (732 g) bei Normaldruck abdestilliert. Der als Rückstand anfallende rohe Alanin-tertiär-butylester wird durch Behandlung mit überschüssiger ätherischer Salzsäure in das Hydrochlorid übergeführt. Es werden 480 g Alanin-tertiär-butylester-hydrochlorid erhalten. Das Produkt zersetzt sich bei etwa 100°C, ohne zu schmelzen.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Carbonsäure-tertiär-alkylestern durch Umsetzung von Carbonsäuren und tertiären Olefinen in Gegenwart saurer Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man die Veresterung in Gegenwart von Polyphosphorsäure, deren Gehalt an Phosphorpentoxyd (P_2O_5), bezogen auf die in der Lösung vorhandene Orthophosphorsäure, 20 bis 90%, vorzugsweise 50 bis 85%, beträgt, bei Temperaturen zwischen -20

und +15°C, vorzugsweise zwischen -10 und +10°C, durchführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man je Gewichtsteil Carbonsäure 10 bis 0,1, vorzugsweise 6 bis 0,16 Gewichtsteile Polyphosphorsäure verwendet.

3. Verfahren zur Abtrennung und bzw. oder Gewinnung von tertiären Olefinen aus diese enthaltenden Kohlenwasserstoffgemischen, die auch primäre und sekundäre Olefine enthalten können, nach dem Verfahren des Anspruchs 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die im Gemisch enthaltenen tertiären Olefine mit Carbonsäuren verestert, die Carbonsäure-tertiär-alkylester abtrennt und gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur in an sich bekannter Weise zu tertiären Olefinen und Carbonsäuren aufspaltet.

In Betracht gezogene Druckschriften:

Houben—Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4. Auflage, Bd. VIII, 1952, S. 534/535;
USA.-Patentschriften Nr. 2 065 540, 2 533 938.

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Publication number:

**0 268 999
A2**

(12)

EUROPEAN PATENT APPLICATION

(21) Application number: 87117070.0

(51) Int. Cl.⁴: C07C 69/54, C07C 67/04

(22) Date of filing: 19.11.87

(30) Priority: 27.11.86 JP 282990/86

(43) Date of publication of application:
01.06.88 Bulletin 88/22(84) Designated Contracting States:
BE DE FR GB NL(71) Applicant: MITSUBISHI RAYON CO. LTD.
3-19, Kyobashi 2-chome Chuo-Ku
Tokyo 104(JP)

(72) Inventor: Inoue, Kazutaka
Mitsubishi Rayon Co.,Ltd. 20-1, Miyukicho
Otake-shi(JP)
Inventor: Sato, Toshihiro
Mitsubishi Rayon Co.,Ltd. 20-1, Miyukicho
Otake-shi(JP)
Inventor: Kobayashi, Masao
Mitsubishi Rayon Co.,Ltd. 20-1, Miyukicho
Otake-shi(JP)

(74) Representative: Hansen, Bernd, Dr.rer.nat. et
al
Hoffmann, Eitle & Partner Patentanwälte
Arabellastrasse 4
D-8000 München 81(DE)

(54) Process for producing t-butyl methacrylate.

(57) A process for producing methacrylic acid which comprises reacting methacrylic acid and isobutylene in the presence of a sulfonic acid group-containing ion exchange resin by a continuous process while controlling the reaction at a reaction temperature of -20°C to +20°C so as to fulfil the following relation:

$$y < 100 - 50x$$

wherein x is the ratio of the total molar number of isobutylene and its reaction products to the total molar number of methacrylic acid and its reaction products and y is conversion (%) of isobutylene, followed by degassing the unreacted isobutylene, distilling off the low boiling substances by distillation under reduced pressure, and then sending the remainder to a t-butyl methacrylate purifying tower where a product of high purity is obtained from the distillate side and unreacted methacrylic acid is withdrawn from the tower bottom side and circulated into the reaction step.

EP 0 268 999 A2

PROCESS FOR PRODUCING t-BUTYL METHACRYLATE

FIELD OF THE INVENTION

5 The present invention relates to a process for producing t-butyl methacrylate by the reaction of methacrylic acid and isobutylene. t-Butyl methacrylate is an ester compound which is industrially manufactured today. Having a polymerizability similar to that of other methacrylic esters and acrylic esters, it is widely used practically as a constituent of various acrylic coating materials. Particularly because of the excellent miscibility with other substances and low moisture absorption of monomer and the high heat resistance of its polymer, its use is expected to expand more and more.

10

DESCRIPTION OF RELATED ART

15 As is well known, t-butyl methacrylate is difficult to be produced according to the conventional synthetic methods of ester compounds such as the esterification using an acid and an alcohol or the transesterification process. From many years ago, it has been synthesized by the addition reaction of isobutylene to methacrylic acid in the presence of a strongly acidic catalyst.

20 Today, the process using a homogeneous acid catalyst such as sulfuric acid disclosed in British Patent No. 814,360 is employed industrially. Though yield of this reaction reaches about 80%, this process naturally requires a step for removing the catalyst by neutralization after the reaction, which causes a hydrolysis and a thereby caused decrease in product yield. Further, the separation of by-product is accompanied by a marked decrease in yield. As the result, the product yield is low and the cost is high. Further, this process requires to use an expensive corrosion resistant reactor and the reaction forms a large amount of waste water, so that this process is disadvantageous industrially.

25 On the other hand, U. S. Patent No. 3,037,052 discloses a process using a sulfonic acid group-containing ion exchange resin as catalyst. Actually, however, this process yields a large amount of by-product called isobutylene oligomer or oligomers formed by the oligomerization of isobutylene. When these oligomers are formed in a large amount, it incurs a problem regarding the step of purification. That is, it has been found that separation of triisobutylene which is one of the oligomers by distillation is accompanied by a great loss in the useful t-butyl methacrylate and methacrylic acid and therefore the yield of main product is unsatisfactory, so that this process has not yet been established as an effective industrial process. Thus, as a synthesis of t-butyl esters from general carboxylic acids and isobutylene, the process disclosed in the above-mentioned U. S. Patent can be effective only when the isobutylene oligomer formed as a by-product can easily be separated from the carboxylic acid and the t-butyl carboxylate. In the production of t-butyl methacrylate which is the objective compound of the invention, the separation is difficult to practise, so that this process is not yet established as an industrially utilizable process.

35 As above, in the synthesis of t-butyl methacrylate by the reaction of methacrylic acid and isobutylene, oligomerization of isobutylene takes place as a side reaction to lower the product yield.

40 Among the oligomers of isobutylene, triisobutylene has a boiling point higher than that of the objective t-butyl methacrylate and lower than that of starting methacrylic acid, and the differences between these boiling points are small. Thus, separation of triisobutylene by distillation requires a high technique. In the process of this distillation, the objective t-butyl methacrylate and methacrylic acid which are useful components are lost to result in an elevation of the cost of t-butyl methacrylate.

45 Oligomerization of isobutylene takes place easily particularly in the heterogeneous catalytic reaction using sulfonic acid group-containing ion exchange resin rather than in the homogeneous catalytic reaction using sulfuric acid and the like. Among the many possible reasons for this fact, one reason is probably that the heat of reaction generated in the catalyst particles cannot be removed effectively.

50 Thus, in the production of t-butyl methacrylate from methacrylic acid and isobutylene using sulfonic acid group-containing ion exchange resin as a catalyst, the most important problem is to find out the optimum reaction conditions capable of suppressing the formation of triisobutylene by-product to such small an extent as to make the separation by distillation substantially unnecessary, and to develop a general production process of t-butyl methacrylate on its basis.

SUMMARY OF THE INVENTION

The present inventors conducted many studies on the production of t-butyl methacrylate by the reaction of methacrylic acid and isobutylene using sulfonic acid group-containing ion exchange resin as a catalyst to research into reaction conditions and method of reaction capable of suppressing the formation of by-products, particularly triisobutylene, to a small amount. Further, the inventors studied on the method for taking out the objective t-butyl methacrylate from the resulting reaction product with a high efficiency. As the result, it was found that, if the reaction is carried out according to a continuous process and molar ratio of isobutylene to methacrylic acid, reaction temperature and conversion of reaction in the process of reaction are kept in specified ranges, each of the unreacted starting compounds, by-products and t-butyl methacrylate can be separated with high efficiency, and the t-butyl methacrylate can be obtained in a high purity and high yield, and the process is highly economical. Based on this finding, the present invention was accomplished.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Next, the drawings attached will be briefly explained below.

Figure 1 is a graph illustrating the relations between molar ratio, critical dissolution temperature and freezing point in isobutylene/methacrylic acid system;

and Figure 2 is a diagram illustrating one example of the production process of t-butyl methacrylate according to the present invention, wherein the numerical figures have the following meanings:

- 1 ---Line
- 2 ---Line
- 3 ---Absorbing tower
- 4 ---Line
- 5 ---Reactor
- 6 ---Line
- 7 ---Degassing plant
- 8 ---Line
- 9 ---Line
- 10 ---Degassing plant
- 11 ---Line
- 12 ---Low boiling fraction stripping tower
- 13 ---Line
- 14 ---Line
- 15 ---Line
- 16 ---t-Butyl methacrylate purifying tower
- 17 ---Line
- 18 ---Line
- 19 ---Line
- 20 ---Line

DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENT

Thus, the present invention relates to a process for producing t-butyl methacrylate which comprises reacting methacrylic acid and isobutylene by a continuous process in the presence of a sulfonic acid group-containing ion exchange resin while controlling the reaction at a reaction temperature of -20°C to $+20^{\circ}\text{C}$ so as to satisfy the following condition:

$$y < 100 - 50x$$

wherein x is the ratio of total molar number of isobutylene and reaction products of isobutylene to the total molar number of methacrylic acid and reaction products of methacrylic acid and y is conversion (%) of isobutylene, followed by degassing the unreacted isobutylene, subsequently stripping off the low boiling substances by distillation under a reduced pressure, then taking out the objective product having a high purity from the distillate side of a t-butyl methacrylate purifying tower, and withdrawing the unreacted meth

acrylic acid from the tower bottom side and circulating it into the reaction zone.

one of the characteristic features of the present invention consists in that the reaction is carried out by a continuous process. A batch-wise practice of the reaction is disadvantageous in the following respects. Thus, after completion of the reaction, the sulfonic acid group-containing ion exchange resin catalyst from which the reaction product has been separated still contains a quantity of reaction mixture, and in this remaining reaction mixture oligomers of isobutylene are additionally formed. This results in a decrease in the yield of objective t-butyl methacrylate after repeated use of the catalyst. Further, in the step for separating the by-products such as triisobutylene and the like by distillation, the increased amount of by-product causes an increased loss in the useful components.

Next, the reaction of the invention carried out as a continuous process will be detailed below. In the process of the invention, a solvent may be added to the reaction system. As the solvent used for this purpose, those which are miscible with methacrylic acid, isobutylene and their reaction products and inert with them and exercise no adverse influence on the step for purifying t-butyl methacrylate by distillation are preferable. The reaction product itself may also be selected as the solvent. Concretely saying, low boiling solvents such as n-hexane, benzene, chloroform, methylene chloride and the like and high boiling solvents such as isopropylbenzene, diethylbenzene, amylbenzene and the like are usable for this purpose. The solvent is not limited to the above-mentioned ones, so far as it has the properties mentioned above. As above, if a solvent is added to the reaction system, a uniform reaction product can easily be obtained under the desired conditions. Further, the freezing point of reaction mixture becomes lower and freezing of reaction mixture can easily be avoided even if the reaction is carried out at a low temperature. Further, the removal of heat of reaction becomes easier to practise, so that an improvement in the selectivity of reaction can be expected.

On the other hand, the use of solvent makes the process more complicated, because the solvent must be recovered. Therefore, whether solvent is used or not used should be selected with consideration of the balance of overall process. The process of the invention can also be practised in the absence of solvent. When isobutylene is dissolved into methacrylic acid having a freezing point of 16°C, the relations of the molar ratio [isobutylene/methacrylic acid] in the solution to the critical dissolution temperature and the freezing point of solution are as shown in Figure 1, according to the results of the experiments of the present inventors.

Figure 1 demonstrates that a uniform solution can be prepared without using any solvent if procedure of dissolution is carried out at a temperature not higher than the critical dissolution temperature and not lower than the freezing point at the molar ratio adopted. If this dissolution is carried out by contacting isobutylene with a part or the whole of the process fluid, solubility of isobutylene becomes higher so that the critical dissolution temperature becomes higher than in Figure 1 and the freezing point descends owing to freezing point depression. That is, by such a procedure, the allowable range of dissolution procedure can be broadened.

Needless to say, the procedure of dissolution is easier in a reaction at elevated pressure than in a reaction at ordinary pressure.

When the dissolution is carried out at temperature and pressure at which isobutylene can be fed in liquid state, the dissolution can be realized by merely mixing together isobutylene and methacrylic acid or process fluid containing methacrylic acid. When isobutylene is fed in a gaseous state, the dissolution is carried out by a gas-liquid contact between isobutylene and methacrylic acid or isobutylene and process fluid. In this case, a method having a great contact area should be adopted. Thus, the dissolution can be practised more effectively if a packed tower or a special absorbing equipment such as spray type absorbing tower or static mixer is provided.

In order to achieve an appropriate velocity of reaction, the sulfonic acid group-containing ion exchange resin used in the invention should be a porous type having a great surface area. Particularly, sulfonic acid group-containing ion exchange resins having a specific surface area of 20 to 60 m²/g, a pore diameter of 1,000 angstroms or below, a pore volume of 0.2 to 0.8 ml/g and an ion exchange capacity of 3 to 6 meg/g in the dry form are preferable because such resins have a practicable activity. For example, Amberlist-15 and IR-200cH manufactured by Rohm & Haas Co., Lewatit SPC-108 and 118 manufactured by Bayer Co., and Diaion RCP-150H manufactured by Mitsubishi Kasei Kogyo K.K. and the like can be used. In the reaction of this invention, there is a tendency that a catalyst having a higher activity has a lower selectivity based on isobutylene. Accordingly, a catalyst having an appropriate activity while satisfying an industrial productivity is more preferable.

Although the above-mentioned ion exchange resins can behave as the catalyst of the invention whether they are in the dry form or in the hydrated form, it is preferable to use the resins after dehydrating them by an appropriate procedure in order to obtain t-butyl methacrylate in a high yield from the start of the

reaction. As the method of dehydration, the usually well known methods such as the heating under reduced pressure, azeotropic dehydration using a hydrocarbon solvent, washing with a polar solvent, and the like can be employed, though the method of dehydration is not limited to above and any methods may be used so far as water content in the resins can effectively be reduced by the methods. Said ion exchange resin simultaneously exhibits a catalytic activity on the t-butyl alcohol-forming addition reaction of isobutylene and water in the system and on its reverse reaction, as the result of which the activity on the reaction forming the objective t-butyl methacrylate is greatly deteriorated and, at the same time, the selectivity toward the t-butyl methacrylate based on isobutylene is also lowered. Accordingly, contamination of the reaction system by water and t-butyl alcohol must be avoided as possible. In order to achieve a particularly high economicity and industrial productivity by the continuous reaction of the invention, the total molar number of water and t-butyl alcohol in the process fluid should preferably 0.02 mole or less based on 1 mole of the total molar number of methacrylic acid and t-butyl methacrylate.

In carrying out the continuous reaction according to the invention, any of the piston flow type reaction or the circulation type reaction using a fixed bed reactor and the mixing type reaction using fluidized bed reactor may be used, and their appropriate combination may also be used. In order to control the selectivity of reaction, the reaction temperature must be maintained properly. For this purpose, it is preferable to have a cooling section capable of effectively removing the heat of reaction in the reaction system.

Particularly in the case of continuous flow type reaction where the mass transfer velocity on ion exchange resin catalyst is low, the use of shell-and-tube heat exchanger type reactor or multistage reactor equipped with intermediate cooling zone is effective. Since the main reaction of the invention forming t-butyl methacrylate is an equilibrium reaction and its exotherm is correlated to conversion of the reaction, an appropriately combined use of circulation or mixing type reaction and piston flow type reaction in accordance with conversion is more preferable because it facilitates the control of exotherm and enables to obtain an appropriate velocity of reaction.

If the removal of heat of reaction is not effective and the reaction temperature ascends unnecessarily, the oligomerization of isobutylene is accelerated, due to which the selectivity toward t-butyl methacrylate becomes low and no high yield can be achieved.

As above, the continuous reaction can be practised under various conditions. In order to obtain the objective compound in a high selectivity, the reaction conditions must be controlled strictly. In preliminary experiments, the present inventors found that t-butyl methacrylate of high quality can be obtained in a high productivity and a high yield only when the velocity of reaction is sufficiently high and the selectivity toward triisobutylene formed by the reaction is not higher than 2.5%. The inventors studied the reaction conditions in detail in order to find out the conditions meeting with the above-mentioned object such as temperature, molar ratio of reactants, contact time with catalyst and the relations between molar ratio, conversion and selectivity. As the result, it was found that the selectivity toward triisobutylene can be made 2.5% or less if the following specified relation:

$$y < 100 - 50x$$

is satisfied, wherein x is ratio of the total molar number of isobutylene and its reaction products to the total molar number of methacrylic acid and its reaction products and y is conversion (%) of isobutylene. A part of the results of this detailed experiment is shown in Table 1. This experiment was carried out as a circulation type reaction using a fixed bed reactor filled with Amberlist-15 manufactured by Rohm & Hass Co.

Table 1

Run No.	Molar ratio (x)	Reaction temperature (°C)	Contact time (hours)	Conversion of isobutylene (%)
1	0.22	22 ~ 25	1.0	82.3
2	0.30	-1 ~ 1	3.0	78.2
3	0.42	1 ~ 3	2.5	75.8
4	0.41	1 ~ 3	3.2	83.1
5	0.46	10 ~ 12	0.7	66.7
6	0.54	10 ~ 13	2.1	74.8
7	0.51	0 ~ 3	1.4	53.2
8	0.73	6 ~ 8	2.0	60.3
9	0.76	6 ~ 8	2.7	65.2
10	0.81	7 ~ 8	1.5	49.7
11	0.92	1 ~ 5	1.1	24.1
12	1.04	10 ~ 12	0.7	35.0

- to be cont'd -

Table 1 - (Cont'd)

6	Selectivity (%) based on isobutylene			
	t-Butyl methacrylate	t-Butyl alcohol	Diisobutylene	Triisobutylene
10	83.9	0.6	12.2	3.3
	89.6	0.8	9.6	< 0.05
15	86.2	1.2	10.7	1.9
	84.0	1.1	12.1	2.8
	83.9	0.7	13.9	1.5
20	80.9	0.9	14.3	3.9
	89.8	1.1	9.1	< 0.05
25	81.9	1.2	15.1	1.8
	79.9	0.9	16.0	3.2
	83.7	1.0	14.6	0.7
30	84.9	1.0	14.1	< 0.05
	82.0	0.9	16.3	0.8

35

It is apparent from Table 1 that, if the condition of $y < 100 - 50x$ is not satisfied, formation of triisobutylene markedly increases even if other reaction conditions are fixed. Since triisobutylene is quite difficult to separate as has been mentioned above, such large a formation of triisobutylene much lowers the yield of high quality t-butyl methacrylate.

40

on the other hand, the selectivity based on isobutylene ascends when x and y become smaller, but productivity decreases generally under such a condition. Accordingly, in order to achieve a high productivity from the industrial point of view, it is preferable to place certain limits upon x and y . In the range of $x < 0.25$, productivity is unsatisfactory even if conversion is high. In the range of $x > 1.0$, the process is operated at a low conversion, and the recovery of unreacted isobutylene requires an enlargement of equipments therefor which consumes an increased quantity of energies and results in a high cost. y is the main factor determining productivity in the range giving an adequate selectivity; and a higher value of $(x \times y)$ gives a higher productivity. From the practical viewpoint, the more preferable condition is $x \times y \geq 20$.

45

As for reaction temperature, a temperature higher than 20°C accelerates the oligomerization of isobutylene, so that formation of triisobutylene is high even if the above-mentioned condition is satisfied. If the temperature is lower than -20°C , on the other hand, no practicable reaction velocity can be achieved. Accordingly, the reaction temperature must be in the range of -20°C to $+20^{\circ}\text{C}$.

50

It should be noted here that, since the reaction of the invention is exothermic, the temperature at the outlet part of reactor, particularly fixed bed type reactor, is higher than the temperature at the inlet. In this invention, the temperatures at both inlet and outlet must be in the above-mentioned range. The temperature range particularly preferable from the practical viewpoint is -5 to $+15^{\circ}\text{C}$ at the inlet area and -3 to $+20^{\circ}\text{C}$ at the outlet area. Preferably, the temperature difference between inlet and outlet does not exceed 10°C .

55

In the process of the invention, the formed t-butyl methacrylate is obtained from the reaction mixture by previously degassing the unreacted isobutylene, stripping off the low boiling substances such as t-butyl

alcohol, diisobutylene and optionally a mixture composed mainly of low boiling solvent, and thereafter distilling off the objective product in the t-butyl methacrylate purifying tower, while withdrawing the unreacted methacrylic acid from the bottom of the tower and circulating it into the reaction process. Since the formation of triisobutylene is kept low by strictly controlling the reaction conditions as above, no particular separation of triisobutylene is necessary in this case.

In the first place, one non-limitative example of the method for degassing and recovering the unreacted isobutylene from reaction mixture will be mentioned.

The liquid reaction mixture taken out of the reaction step is heated under a pressure equal to that of reaction system to degas the supersaturated unreacted isobutylene. In order to improve the yield, this is circulated into the reaction step. The temperature of the heating is preferably 110°C or below, in order to prevent the polymerization of liquid reaction mixture. The degassed isobutylene is accompanied by the low boiling substances in the liquid reaction mixture, i.e. t-butyl alcohol and diisobutylene. If they are circulated into the reaction step as they are, these low boiling substances are concentrated in the reaction mixture, and the t-butyl alcohol disturbs the formation of t-butyl methacrylate and the diisobutylene causes the formation of triisobutylene. Accordingly, it is preferable to provide a cooler at the top of degassing plant to return the major part of t-butyl alcohol and diisobutylene into the degassing plant.

The liquid reaction mixture which has partially released the unreacted isobutylene still contains a considerable amount of unreacted isobutylene. Therefore, it is further degassed at a reduced pressure. This degassing under reduced pressure may be carried out simultaneously with the subsequent distillation under reduced pressure. Taking an improvement in yield into account, the isobutylene degassed under reduced pressure should also be recovered and circulated into the reaction step, preferably. This can be performed by passing it through a cooler placed in the exhaust gas side of vacuum apparatus.

The liquid reaction mixture from which isobutylene has been separated substantially completely is subjected to a distillation under reduced pressure to remove t-butyl alcohol, diisobutylene and sometimes a low boiling point mixture composed mainly of solvent, after which it is sent to purifying tower where unreacted methacrylic acid is withdrawn from tower bottom and t-butyl methacrylate is obtained as the product.

The separated unreacted methacrylic acid is contaminated by a small amount of t-butyl methacrylate and triisobutylene. After subtracting a part of it, the remainder may be directly circulated into the reaction step. Otherwise, it is also possible to subject it to a simple distillation to remove the high boiling residue therefrom and thereafter circulate the remainder into the reaction step. When the process of the invention has reached a steady state, a part or the whole of the triisobutylene formed in the reaction comes to contaminate the product. However, in the process of the invention, the formation of triisobutylene is very slight, so that it does not affect the quality of product greatly even if its whole quantity enters the product. In practising the process of the invention, polymerization must be prevented particularly in the steps of degassing and distillation. For this purpose, dissolution of an appropriate quantity of oxygen or addition of a necessary quantity of appropriate polymerization inhibitor such as hydroquinone, hydroquinone monomethyl ether and the like is effective. Optionally, they may be added to the starting methacrylic acid.

Figure 2 illustrates one example of the production process of t-butyl methacrylate according to the invention. It will be explained below.

Isobutylene is fed from line 1 and methacrylic acid is fed from line 2, both continuously. A liquid solution of isobutylene and methacrylic acid is prepared in the circulation-absorption system involving absorbing tower 3, which is taken out from line 4 and passed through reactor 5 filled with catalyst to make progress the reaction. The liquid reaction mixture is fed through line 6 into degassing plant 7, and the degassed unreacted isobutylene is circulated via line 8 into the reaction step. The partially degassed liquid reaction mixture is fed via line 9 into vacuum degassing plant 10 where the residual unreacted isobutylene is degassed almost completely. Subsequently, it passes line 11 and reaches low boiling fraction stripping tower 12 where it is distilled under reduced pressure. Thus, a fraction composed mainly of t-butyl alcohol and diisobutylene is distilled out from line 13. The unreacted isobutylene which has been degassed in the vacuum degassing plant 10 is circulated via line 14 into the reaction step. The liquid reaction mixture which has released low boiling substances is fed via line 15 into t-butyl methacrylate purifying tower 16, where it is distilled under reduced pressure. The product, i.e. t-butyl methacrylate, is taken out via line 17. The unreacted methacrylic acid is taken out from line 18, and its major part is circulated into reaction step via line 19, while its minor part is taken out of the system via line 20.

As above, the process of the invention performs the reaction in a high selectivity. Because the unreacted material is effectively recovered and circulated, the process of the invention gives a high yield. Further, it can yield t-butyl methacrylate in a high purity, has a high economicity, and is excellent in the industrial value.

Next, the process of the invention will be illustrated with reference to the following non-limitative examples.

5 Example 1

A 60 mm ϕ cylindrical reactor was filled with 150 g of a sulfonic acid group-containing ion exchange resin (IR-200CH, manufactured by Rohm & Haas Co.) which had been dehydrated to a water content of 1% or below and dried. Into the tower bottom part of an absorbing tower (25 mm ϕ \times 500 mm) filled with Ra-
 10 sching rings, the starting isobutylene was fed at a flow rate of 27.1 liters/hour in the normal state and, at the same time, the isobutylene recovered in the degassing step was circulated. Into the tower top part, the starting methacrylic acid was fed at a rate of 103.5 g/hour and, at the same time, the methacrylic acid recovered in the distillation step was circulated, and further the tower bottom liquid was circulated at a rate of 25 liters/hour. Temperature of the tower bottom liquid was controlled so as to become 0°C.

15 The tower bottom liquid of the absorbing tower was continuously withdrawn at a rate of 520 g/hour and fed into reactor upflow-wise. The liquid reaction mixture was externally circulated so that its flow rate in reactor came to 10 liters/hour and the inlet temperature of reactor was controlled so as to become 0°C by means of heat exchanger. At this time, the temperature in the reactor was 0°C at the inlet part and 3°C at the outlet part. The liquid reaction mixture stationarily withdrawn from the reactor at a rate of 520 g/hour had
 20 the composition shown in Table 2. From the composition, the molar ratio of reactants x was calculated as 0.43, and conversion of isobutylene y was calculated as 88.0%. These values satisfied the condition $y < 100 - 50x$.

Table 2

25

	Component	Content (% by weight)
30	Isobutylene	7.7
	t-Butyl alcohol	0.2
35	Diisobutylene	1.0
	Triisobutylene	0.6
	t-Butyl methacrylate	32.2
40	Methacrylic acid	58.3

the liquid reaction mixture was continuously fed into the jacketed degassing plant equipped with a
 45 stirrer and heated so as to keep an inner temperature of 90°C. The isobutylene which had been degassed, passed through cooler and was circulated into the absorbing tower had a flow rate of 5.9 liters/hour in the normal state. The liquid reaction mixture taken out from the degassing plant by the method of overflow was subsequently treated adiabatically under a reduced pressure of 80 mmHg, where isobutylene was degassed at a flow rate of 8.8 liters/hour in the normal state. The degassed isobutylene was circulated from the
 50 exhaust gas side of vacuum pump via cooler to the absorbing tower of reaction step. By the two-stage degassing procedure, isobutylene concentration in the liquid reaction mixture was reduced to 0.65%. Subsequently, the liquid reaction mixture was fed into the 10th tray of oldershaw type distillation tower having 15 trays and distilled at a reflux ratio of 8 under a reduced pressure of 80 mm Hg to separate a liquid having a boiling point of 60°C and a composition shown in Table 3 as a distillate at a rate of 9.5
 55 g/hour.

Table 3

Component	Content (% by weight)
t-Butyl alcohol	8.4
Diisobutylene	54.8
t-Butyl methacrylate	35.2
Others	1.6

Subsequently, the bottom liquid was fed into the 3rd tray of Oldershaw type distillation tower having 15 trays and distilled at a reflux ratio of 3 under a reduced pressure of 30 mm Hg to obtain purified t-butyl methacrylate at a boiling point of 49°C at a rate of 146 g/hour. Quality of the t-butyl methacrylate thus obtained is shown in Table 4.

Table 4

Component	Content (% by weight)
t-Butyl methacrylate	99.66
Diisobutylene	0.02
Triisobutylene	0.29
Methacrylic acid	0.03

The bottom liquid of the product purifying tower was obtained at a rate of 322 g/hour, of which 10 g/hour was withdrawn and the remainder was wholly circulated into the absorbing tower of reaction step. Composition of this bottom liquid is shown in Table 5.

Table 5

Component	Content (% by weight)
t-Butyl methacrylate	5.0
Triisobutylene	0.8
Methacrylic acid	92.6
Others	1.6

The yield of t-butyl methacrylate obtained by the above-mentioned process was 84.9% based on isobutylene and 85.4% based on methacrylic acid.

5 Example 2

The first reactor (60 mm \varnothing cylindrical reactor) was filled with 125 g of a sulfonic acid group-containing ion exchange resin (Amberlist-15, manufactured by Rohm & Haas Co.). The second reactor (jacketed 12 mm \varnothing cylindrical reactor) was filled with 35 g of SPC-118 (manufactured by Bayer Co.) which had been
 10 dehydrated to a water content of 1% or below and dried. Into the tower bottom part of an absorbing tower (25 mm \varnothing \times 500 mm) filled with Raschig rings, the starting isobutylene was fed at a rate of 32.7 liters/hour in the normal state and, at the same time, the isobutylene recovered in the degassing step was circulated. Into its tower top part, starting methacrylic acid was fed at a rate of 117 g/hour and, at the same time, the methacrylic acid recovered in the distillation step was circulated. The bottom liquid of the absorbing tower
 15 was withdrawn at a rate of 50 liters/hour and adjusted to a temperature of 5°C by means of heat exchanger, after which it was fed to the top of the first reactor downflow-wise. After passing the first reactor, it was fed to the top of absorbing tower at a rate of 10 liters/hour and the remainder was circulated into the tower bottom. At this time, temperature of outlet part of the first reactor was 5°C, and temperature of bottom part of absorbing tower was 7°C. Subsequently, the liquid reaction mixture was continuously withdrawn from the
 20 outlet of the first reactor at a rate of 640 g/hour and fed into the second reactor upflow-wise to carry out a piston flow type reaction. At this time, the second reactor was controlled by flowing a coolant through the jacket so that the temperature of the liquid passing the outlet came to 8°C. The liquid reaction mixture stationarily withdrawn from the second reactor at a rate of 640 g/hour had the composition shown in Table 6.

25 Table 6

Component	Content (% by weight)
Isobutylene	18.2
t-Butyl alcohol	0.3
Diisobutylene	0.9
Triisobutylene	0.5
t-Butyl methacrylate	32.1
Methacrylic acid	48.0

45 From the composition, molar ratio of reactants was calculated as 0.72, and conversion of isobutylene was calculated as 44.0%.

Subsequently, the liquid reaction mixture was continuously fed into a jacketed degassing plant having a stirrer and heated so as to maintain an inner temperature of 90°C. The isobutylene which has been
 50 degassed, passed the cooler and was circulated into absorbing tower, had a flow rate of 35.4 liters/hour in the standard state. The liquid reaction mixture taken out from the degassing plant by the method of overflow was subsequently treated adiabatically under a reduced pressure of 80 mm Hg in the same vacuum system as for the low boiling fraction stripping tower, whereby isobutylene was degassed at a flow rate of 9.7 liters/hour in the normal state. The degassed isobutylene was circulated from the exhaust gas side of vacuum pump via a cooler into the absorbing tower of reaction step together with the vacuum
 55 system of the low boiling fraction stripping tower. As the result, the isobutylene concentration in the liquid reaction mixture reached 0.7% by weight.

Subsequently, the liquid reaction mixture was fed into the 10th tray of a 15 tray Oldershaw type

distillation tower and distilled under a reduced pressure of 80 mm Hg at a reflux ratio of 5. As the result, a liquid having a boiling point of 63°C and the composition shown in Table 7 was separated as distillate at a rate of 18 g/hour.

Table 7

Component	Content (% by weight)
t-Butyl alcohol	5.9
Diisobutylene	28.1
t-Butyl methacrylate	63.8
Others	2.2

Subsequently, the bottom liquid was fed to the 3rd tray of a 15 tray Oldershaw type distillation tower and distilled under a reduced pressure of 30 mm Hg at a reflux ratio of 2 to obtain purified t-butyl methacrylate at a boiling point of 49°C at a rate of 176 g/hour. Quality of the t-butyl methacrylate thus obtained is shown in Table 8.

Table 8

Component	Content (% by weight)
t-Butyl methacrylate	99.58
Diisobutylene	0.03
Triisobutylene	0.34
Methacrylic acid	0.05

Subsequently, the bottom liquid of the product purifying tower was fed into a flash still and subjected to a flash vaporization under a reduced pressure of 30 mm Hg. The distillate having the composition shown in Table 9 was obtained at a rate of 324 g/hour and its whole quantity was circulated into the absorbing tower of reaction step.

Table 9

Component	Content (% by weight)
t-Butyl methacrylate	5.3
Triisobutylene	0.8
Methacrylic acid	93.9

Yield of the t-butyl methacrylate obtained by this process was 84.8% based on isobutylene and 91.2% based on methacrylic acid.

Comparative Example 1

The reaction of Example 2 was repeated, except that, in the reaction step, the starting isobutylene was fed at a rate of 29.3 liters/hour in the normal state and the starting methacrylic acid was fed at a rate of 90.9 g/hour. The temperature of liquid passing through the first reactor was 5°C, and bottom temperature of absorbing tower was 6°C. The liquid reaction mixture which was withdrawn from the first reactor and had passed the second reactor had a flow rate of 239 g/hour. Composition of this liquid reaction mixture is shown in Table 10.

Table 10

Component	Content (% by weight)
Isobutylene	2.5
t-Butyl alcohol	0.3
Diisobutylene	4.6
Triisobutylene	5.4
t-Butyl methacrylate	57.1
Methacrylic acid	30.1

From the composition, molar ratio of the reactants x was calculated as 0.88, and conversion of isobutylene y was calculated as 95.3%. These values did not satisfy the condition of the invention, i.e. $y < 100 - 50x$.

This liquid reaction mixture was after-treated in the same manner as in Example 2. The unreacted isobutylene was recovered by a treatment under a reduced pressure of 80 mm Hg, and its flow rate was 1.1 liters/hour in the normal state. In the low boiling fraction stripping tower, the fraction shown in Table 11 was obtained at a rate of 31 g/hour.

Table 11 .

Component	Content (% by weight)
t-Butyl alcohol	1.6
Diisobutylene	34.4
t-Butyl methacrylate	62.5
Others	1.5

In the t-butyl methacrylate purifying tower, a fraction having the composition shown in Table 12 was obtained as the product at a rate of 122 g/hour.

Table 12

Component	Content (% by weight)
t-Butyl methacrylate	93.44
Diisobutylene	0.04
Triisobutylene	5.94
Methacrylic acid	0.58

By flash vaporization of the bottom liquid obtained from the product purifying tower, a distillate having the composition shown in Table 13 was obtained at a rate of 70 g/hour. It was circulated into the absorbing tower of the reaction step.

Table 13

Component	Content (% by weight)
t-Butyl methacrylate	3.4
Triisobutylene	7.7
Methacrylic acid	88.9

Yield of the t-butyl methacrylate obtained by this process was 61.3% based on isobutylene and 75.9% based on methacrylic acid.

Comparative Example 2

In this example, an example of production of t-butyl methacrylate by batch-wise reaction and distillation will be mentioned.

- 5 Into a 2 liter four-necked flask equipped with a stirrer was charged 688 g (8 moles) of methacrylic acid, 80 g of n-hexane, 1 g of hydroquinone monomethyl ether and 120 g of a sulfonic acid group-containing ion exchange resin (IR-200cH, manufactured by Rohm & Haas Co.). While stirring the mixture and maintaining an inner temperature of 5°C, isobutylene was blown thereto for 3.5 hours at a rate of 20 liters/hour in the normal state. After stopping to feed isobutylene, the stirring was continued for 16.5 hours at an inner
10 temperature of 5°C to make progress the reaction. After the reaction, the liquid reaction mixture was separated by decantation, and the residual catalyst and reused as it was to repeat the batch reaction 12 times in the total, throughout which the other reaction procedures were just the same as in the first reaction. After the 12th reaction had been completed, 1,084 g of liquid reaction mixture was obtained. Its composition was as shown in Table 14.

Table 14

Component	Content (% by weight)
n-Hexane	7.3
Isobutylene	1.5
Diisobutylene	3.5
t-Butyl alcohol	1.1
Triisobutylene	2.4
t-Butyl methacrylate	54.1
Methacrylic acid	30.1

It is apparent from Table 14 that molar ratio of isobutylene components to methacrylic acid components (x) was 0.72 and conversion of isobutylene (y) was 94.9%. Then, 867 g of this liquid reaction mixture was introduced into one liter four-necked flask and fractionally distilled under a reduced pressure by the use of a 24 mm ϕ 15 tray Oldershaw type distillation tower.

First, unreacted isobutylene and n-hexane were distilled off, and then the system was gradually evacuated to distil out the low boiling substances till the tower top temperature reached 53°C at a pressure of 50 mm Hg at a reflux ratio of 10. Subsequently, the pressure was lowered to 30 mm Hg, and at this pressure distillation was carried out at a reflux ratio of 2 to obtain 406 g of a product fraction having the composition shown in Table 15 at a tower top temperature of 49°C. Then, still at a pressure of 30 mm Hg, distillation was carried out at a reflux ratio of 10 till the tower top temperature reached 73°C, in order to separate the impurity triisobutylene. Table 16 illustrates the composition of the 43 g of distillate obtained by this procedure. Finally, distillation was carried out at a reduced pressure of 20 mm Hg at a reflux ratio of 0.5 to recover 247 g of a recovered methacrylic acid fraction having the composition shown in Table 17. The residue of this distillation weighed 23 g. The last distillate was regarded as reusable as starting compound of the reaction. Yield of t-butyl methacrylate obtained of this process was 62.4% based on isobutylene and 80.5% based on methacrylic acid.

Table 15.

Component	Content (% by weight)
t-Butyl methacrylate	98.69
t-Butyl alcohol	0.13
Diisobutylene	0.44
Triisobutylene	0.41
Methacrylic acid	0.33

Table 16

Component	Content (% by weight)
t-Butyl methacrylate	55.9
Triisobutylene	39.5
Methacrylic acid	4.6

Table 17

Component	Content (% by weight)
t-Butyl methacrylate	1.8
Triisobutylene	2.1
Methacrylic acid	96.1

Claims

1. A process for producing t-butyl methacrylate by a continuous process which comprises reacting methacrylic acid and isobutylene in the presence of a sulfonic acid group-containing ion exchange resin while controlling the reaction at a reaction temperature of -20°C to +20°C so as to satisfy the following

condition:

$$y < 100 - 50x$$

- 5 wherein x is the ratio of the total molar number of isobutylene and its reaction products to the total molar number of methacrylic acid and its reaction products and y is conversion (%) of isobutylene, followed by degassing the unreacted isobutylene, removing the low boiling substances by distillation under reduced pressure, and then sending the remainder to a t-butyl methacrylate purifying tower where a product of high purity is withdrawn from the distillate side and unreacted methacrylic acid is withdrawn from the tower
- 10 bottom side and circulated to the reaction step.
2. A process according to Claim 1, wherein said reaction of methacrylic acid and isobutylene is carried out in a fixed bed reactor filled with sulfonic acid group-containing ion exchange resin.
3. A process according to Claim 2, wherein said reaction of methacrylic acid and isobutylene is carried out by elevating the temperature so that the reaction temperature of a fixed bed reactor comes to -5 to
- 15 +15°C at the inlet of the reactor and -3 to +20°C at the outlet and the temperature difference between inlet and outlet comes to 10°C or below.
4. A process according to Claim 1, wherein, regarding the x and y satisfying $y < 100 - 50x$, x is in the range of 0.25 to 1.0 and $(x \times y)$ satisfies $(x \times y) \geq 20$.
5. A process according to Claim 1, wherein the selectivity toward the triisobutylene formed by the
- 20 reaction is 2.5% or below based on isobutylene.

25

30

35

40

45

50

55

FIG. 1

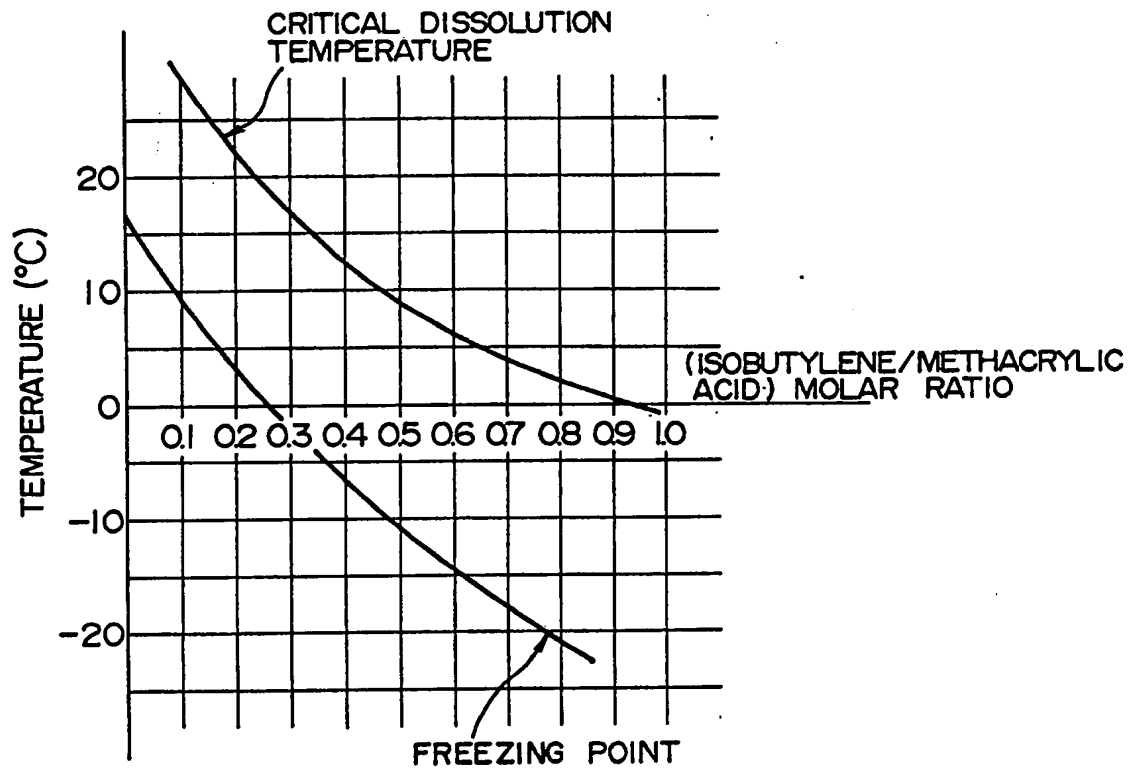
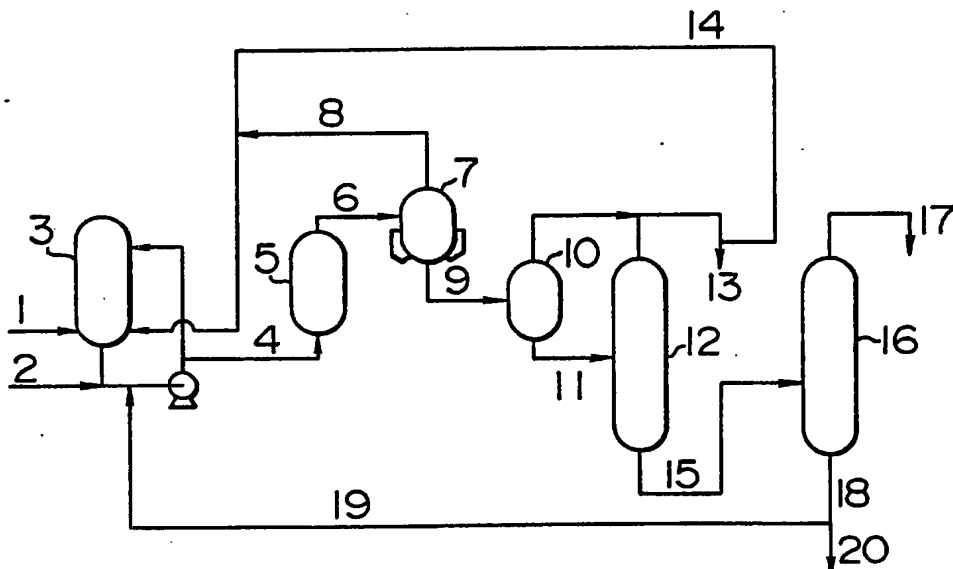


FIG. 2



PATENT SPECIFICATION

NO DRAWINGS

934917



Date of Application and filing Complete Specification: March 27, 1962.

No. 11574/62.

Application made in Germany (No. B61940 IVb/12o) on March 29, 1961.

Complete Specification Published: Aug. 21, 1963.

© Crown Copyright 1963.

Index at acceptance:—Class 2(3), C1E7(C2:N1:N2:P2), C3A10E3(A1:B1), C3A10E5(B:C).

International Classification:—C07c.

The inventors of this invention in the sense of being the actual devisers thereof within the meaning of Section 16 of the Patents Act 1949 are HANS SOENKSEN, WILHELM BAUMEISTER and ERICH UMLAUF, citizens of Germany and residents, respectively, of 13 Weinbietstrasse, Limburgerhof/Pfalz, Germany; 6 Karlstrasse, Heidelberg, Germany; and 41 Steinhofweg, Heidelberg, Germany.

COMPLETE SPECIFICATION

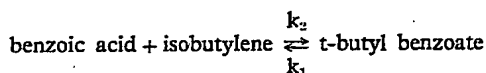
Production of Carboxylic Acid Esters of Tertiary Alcohols

- We, BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT, a German Joint Stock Company of Ludwigshafen/Rhine, Germany, do hereby declare the invention, for which we pray that a patent may be granted to us, and the method by which it is to be performed, to be particularly described in and by the following statement:—
- This invention relates to the production of carboxylic acid esters of tertiary alcohols from the free carboxylic acids and isoolefines.
- Carboxylic acid esters of tertiary alcohols have acquired increasing importance in recent years. Thus the tertiary butyl ester of acrylic acid and of methacrylic acid are used to modify the properties of polyacrylates. The tertiary butyl ester of acetic acid is used as an agent for raising the octane number of fuels.
- An entirely satisfactory industrial process for the production of carboxylic acid esters of tertiary alcohols has not hitherto been known. Direct production from carboxylic acids and tertiary alcohols is not possible because tertiary alcohols tend to split off water and to be converted into the corresponding isoolefines. Synthesis of acrylic acid esters from acetylene, carbon monoxide and tertiary alcohol does not take place with satisfactory yields.
- It is known that carboxylic acid esters can be prepared by adding on carboxylic acids to the double linkages of olefines. This reaction is carried out in the presence of acid catalysts. The reaction leads to equilibrium the position of which can be displaced in favor of the ester by an excess of one or other of the components. Carboxylic acid esters of primary, secondary and tertiary alcohols have been prepared in this way. As in the esterification of carboxylic acids with alcohols, the latter again occupy a special position. Carboxylic acid esters of tertiary alcohols are in fact thermally sensitive and tend to decompose into carboxylic acid and isoolefine, especially in the presence of the said acid catalysts. Hitherto the reaction mixture containing the carboxylic acid ester of a tertiary alcohol and the acid catalyst has therefore been treated with aqueous alkaline solutions to remove the catalyst and any excess acid. The yields are considerably lessened by this treatment. On the one hand partial saponification of the ester takes place in the aqueous alkaline medium. On the other hand if only the catalyst is neutralized, the unreacted acid passes into the aqueous layer and the solubility of the ester therein is thereby increased. It is troublesome to recover the carboxylic acid and the carboxylic acid ester from the aqueous solution so that as a rule it has to be discarded. It is therefore not surprising that the yields in the processes hitherto known for the production of carboxylic acid esters of tertiary alcohols have hardly exceeded 50% of the theory.
- It has therefore been desirable to provide a process by which carboxylic acid esters of tertiary alcohols are obtained in a satisfactory way and with good yields from the free carboxylic acids and isoolefines.
- We have now found that carboxylic acid esters of tertiary alcohols are obtained from a carboxylic acid and an isoolefine in the presence of an acid catalyst in an advantageous way by subjecting the reaction mixture obtained by reaction of an aliphatic carboxylic acid with one to five carbon atoms which boils between 100° and 200°C at atmospheric pressure with an isoolefine by separation, without previous neutralization or separation of the acid catalyst, into a readily volatile fraction consisting mainly of the carboxylic acid ester

and a more difficultly volatile fraction containing the catalyst by distillation under reduced pressure. The ester is then recovered from the readily volatile fraction in conventional manner, for example by fractional condensation and/or by rectification. Especially good yields are obtained by carrying out the process continuously. In this case the more difficultly volatile fraction of the reaction mixture, and advantageously also the isoolefine which has been separated from the more easily volatile fraction, are returned to the reaction zone. In the continuous form of the process it is especially advantageous to work so that the amount of isoolefine in the reaction mixture is only 60 to 95%, especially 80 to 90%, of the amount theoretically necessary.

By the new process, carboxylic acid esters of tertiary alcohols are obtained in excellent yields and with space-time yields which are far above those achieved by the known methods. Surprisingly, these favorable results are obtained although it is necessary to heat the reaction mixture during working up without separating or neutralizing the catalyst. It is in fact known from J. Amer. Chem. Soc. 68 (1946), 2605—2609, that the decomposition of carboxylic acid esters of tertiary alcohols into the free carboxylic acids and isoolefines is considerably increased by raising the temperature. Thus the equilibrium constant

$$K = \frac{k_2}{k_1} \text{ for the reaction:}$$



at 25°C is 1.47 and at 35°C is only 1.03. From the same article it is known that the speed of reversion of tertiary-butyl benzoate is dependent to a great extent on the presence of acid reagents. Increase of the sulfuric acid concentration to 2.5 times increases the speed of decomposition of the ester to more than ten times. In J. Amer. Chem. Soc. 72 (1950), 515, it is stated that a carboxylic acid tertiary butyl ester readily decomposes into carboxylic acid and isobutylene when heated in benzene in the presence of a trace of p-toluenesulfonic acid. Working under reduced pressure naturally further assists the decomposition of carboxylic acid esters of tertiary alcohols because the readily volatile isoolefines are continually removed from the equilibrium. It was therefore not to be expected that according to the present process there would nevertheless be obtained excellent yields of carboxylic acid esters of tertiary alcohols.

It is further surprising that by working up the reaction mixture, the catalysts are practically completely regenerated. The strong acids, which act as catalysts, are converted

during the reaction at least partly into their esters with the tertiary alcohol which corresponds to the isoolefine used. For example, if sulfuric acid be used as catalyst and isobutylene as the isoolefine, di-tertiary-butyl sulfate is formed. This neutral ester is preferentially decomposed during distillation so that the bottom product in distillation may be used direct as catalyst solution for further reaction if the process is being carried out continuously. Once stationary conditions have been set up in the apparatus, addition of fresh catalyst is not necessary. This means on the one hand a considerable saving in catalyst (up to 16% by weight of sulfuric acid with reference to the carboxylic acid has been used in prior art processes) and on the other hand the difficulties are avoided which arise when large amounts of acid substances must be discharged with the waste liquors.

Surprisingly the best space-time yields are achieved when care is taken that the isoolefine is present in the actual reaction zone in less than the theoretical amount. It would have been thought to be obvious to use an excess of isoolefine in order to convert the carboxylic acid as far as possible into the ester. It has been found however that under these conditions the space-time yields are considerably smaller than when working with a deficiency of isoolefines. This has the additional advantage that the amount of dimers of the isoolefine formed in a side reaction is considerably lessened when working with a deficiency of isoolefine.

Saturated or unsaturated aliphatic carboxylic acids with one to five carbon atoms which boil at atmospheric pressure between 100° and 200°C, preferably between 100° and 180°C, are suitable for the reaction according to this invention. The preferred initial materials are saturated carboxylic acids or carboxylic acids containing a single olefinic unsaturation which have solely hydrocarbon structure apart from the carboxyl group and a boiling point between 100° and 180°C at atmospheric pressure. It is also possible, however, to react carboxylic acids which are substituted by atoms or groups which do not react under the reaction conditions. Examples of such substituents are halogen atoms, in particular chlorine atoms. The carboxylic acids are advantageously used in anhydrous form. Low water contents, for example up to 1% by weight, can however be tolerated. At higher water contents it may be necessary to use larger amounts of catalyst. Suitable carboxylic acids include formic acid, acetic acid, propionic acid, butyric acid, isobutyric acid, isovaleric acid, acrylic acid, methacrylic acid, chloroacetic acid and α -chloroacrylic acid.

The carboxylic acids are reacted with isoolefines, i.e., with branched olefines which bear a double linkage on the carbon atom from

which the branching starts and which thus contain a doubly bound quaternary carbon atom. The preferred isoolefines are those having four or five carbon atoms, i.e., 2-methylbutene-(1), 2-methylbutene-(2) and particularly isobutene. The isoolefines need not be present in pure form, but may be used in admixture with other substances which are inert under the process conditions. Substances of this kind include nitrogen, hydrogen and paraffin hydrocarbons.

Suitable catalysts are difficultly volatile and and as pure substances have an equilibrium pressure of 1 atmosphere above 200°C. Difficultly volatile strong acids, i.e., strong acids having an equilibrium pressure of 1 atmosphere above 200°C, such as sulfuric acid, chlorosulfonic acid and p-toluenesulfonic acid, are eminently suitable as catalysts. The acid catalysts are in general used in an amount of 0.5 to 15% by weight, advantageously between 4 and 10% by weight, preferably between 2 and 15% by weight, with reference to the amount of carboxylic acid present in the reaction mixture. Such amounts ensure on the one hand an adequate reaction speed during the production of the carboxylic acid esters and make possible on the other hand the working up of the reaction mixture by distillation without the ester formed being decomposed again to an unacceptably great extent. The optimum amount of catalyst also depends on the strength of the acid to be esterified. The stronger the acid the less catalyst may be used.

When α,β -unsaturated carboxylic acids are reacted, it is recommendable to use a stabilizer, for example in amounts of 0.1% by weight with reference to the carboxylic acid. Suitable stabilizers are for example tertiary-butylcatechol and phenothiazine.

As a rule the reaction of the carboxylic acid and the isoolefine is carried out at a pressure between 500 mm Hg and 10 atmospheres. It is advantageous to work at atmospheric pressure. The reaction temperature is in general between +10° and +50°C. The preferred temperatures are from 15° to 40°C. The higher temperatures are used when working under increased pressure. The lower limit of temperature is set approximately by the solidification temperature of the acid used. A lower temperature may be used if a solvent which is inert under the reaction conditions is coemployed. Such solvents are for example hydrocarbons, such as cyclohexane, n-octane, benzene, and carboxylic acid esters, such as ethyl acetate. It is preferable to employ a tertiary alkyl ester corresponding to the acid used.

Conditions during the working up of the reaction mixture should be as mild as possible. It is necessary to distil under reduced pressure, for example a pressure between 0.1 and 100 mm Hg, especially between 1 and 80 mm Hg. It is recommendable to carry out the distilla-

tion by means of a vaporizer in which the reaction mixture is not heated for an unnecessarily long period. Falling film evaporators have proved suitable for the purpose. Other evaporators known in the art for distillation under mild conditions may however also be used. The evaporator is heated to a temperature between 30° and 100°C, advantageously between 40° and 80°C. A suitable combination of pressure and evaporator temperature is best ascertained for each case by preliminary test. The most favorable conditions naturally depend on the ester to be distilled, but also on other factors, for example the throughput. With high throughputs a higher evaporator temperature may be chosen than with lower throughputs.

The vapors which leave the evaporator are advantageously condensed fractionally. As the least volatile fraction the ester and any dimer of the isoolefine separate, while the isoolefine itself remains gaseous for a time and can be separated by further cooling. When the process is being carried out continuously, it is advantageous to return the isoolefine to the reaction zone. The ester and the dimer of the isoolefine can be separated by a further distillation. In certain circumstances this may even be carried out at atmospheric pressure because the carboxylic acid esters of tertiary alcohols are sufficiently stable in the absence of acid catalysts.

The bottoms occurring in the distillation of the reaction mixture consist of the catalyst and unreacted acid and are returned to the reaction zone, when working continuously. In batch-wise operation, the residue may be used for a fresh batch.

The invention is illustrated by, but not limited to, the following Examples, in which parts are by weight unless otherwise stated. Parts by weight bear the same relation to parts by volume as the gram to the cubic centimeter at S.T.P.

EXAMPLE 1

1.25 parts of acrylic acid, 0.10 part of 96% sulfuric acid and 0.012 part of tertiary-butylcatechol are charged into a reaction vessel having cooling means and a capacity of 2.25 parts by volume. Isobutylene is led in fine distribution upwardly into the mixture, an internal temperature of 20°C being maintained by cooling. The volume of the mixture increases noticeably and after two hours the mixture fills the entire reaction vessel. It flows through an overflow into a collecting trough having a capacity of 1 part by volume and thence direct onto the heating surface, heated to 50°C, of a vacuum molecular evaporator in which a pressure of 20 mm Hg prevails. The bulk of the readily volatile constituents, namely tertiary-butyl acrylate, isobutylene and small amounts of diisobutylene, evaporate quickly and are expelled while the catalyst and acrylic acid are withdrawn from

the evaporator as a liquid mixture. Acrylic acid is added to this mixture in an amount equivalent to the tertiary-butyl acrylate formed and, in the early stages after starting up the apparatus, such an amount of sulfuric acid that the concentration of the same in the reaction vessel is about 8% by weight with reference to acrylic acid. The concentration of the tertiary-butyl-catechol in the reaction vessel is kept constant in the same way. In this way a further 0.093 parts of 96% sulfuric acid and 0.011 part of tertiary-butyl-catechol are gradually added. When stationary conditions have been set up, it is not necessary to add further sulfuric acid or tertiary-butyl-catechol. The amount of isobutylene led into the reaction vessel is controlled so that it is 85% of that which would be necessary for complete reaction of all the acrylic acid supplied to the reaction vessel, i.e., as reflux from the evaporator and as fresh acrylic acid. The proportion of isobutylene is checked by analysis of samples of the reaction mixture until stationary conditions have been set up.

The vapors which leave the evaporator are passed through a small packed column. By cooling, a product is obtained from the vapors which, depending on the reflux ratio, contains between 80 and 98% by weight of tertiary-

butyl acrylate. Pure tertiary-butyl acrylate may then be recovered from this distillate by a further distillation.

An experiment was continued for 106 hours and stopped after this period without the occurrence of any substance in the catalyst activity. During this period, 16.51 parts of acrylic acid and 13.40 parts of isobutylene were passed through. The amount of catalyst therefore was 1.17% by weight with reference to the throughput of acrylic acid. 24.73 parts of pure tertiary-butyl acrylate was obtained. 2.57 parts of acrylic acid and 2.31 parts of diisobutylene were obtained or recovered. The yield of acrylic acid ester was 99.79% with reference to reacted acrylic acid. 13.40 parts of isobutylene was supplied, 2.31 parts of which was recovered in the form of diisobutylene. An actual consumption of 11.09 parts of isobutylene remains and this approximately corresponds to the theoretical amount. The space-time yield is 2.5 kg/l of reaction space per day.

Similar results are achieved by using the same amount of chlorosulfonic acid or p-toluenesulfonic acid instead of sulfuric acid.

When reacting other carboxylic acids with isobutene the results listed in the following table are obtained.

Acid	% sulfuric acid in reaction mixture	Reaction product	Boiling Point	Yield
Formic acid	8	tert.-butyl formate	82.5°C./760 mm Hg	practically quantitative
Propionic acid	8	tert.-butyl propionate	118.5°C./760 mm Hg	practically quantitative
Chloroacetic acid	2	tert.-butyl chloro-acetate	83°C./80 mm Hg	>95%

As chloroacetic acid is normally solid, it is introduced into the reaction vessel dissolved in tert.-butyl acetate and, when tert.-butyl chloroacetate is available, dissolved in the latter ester.

In an analogous manner, 2-methylbutyl-(2) acrylate of the boiling point 37°C at 20 mm Hg is obtained from acrylic acid and 2-methylbutene-(2), and the isobutyl α -chloroacrylate of the boiling point 65° to 70°C at 60 mm Hg from α -chloroacrylic acid and isobutylene. The sulfuric acid concentrations are 8 and 4% based on the carboxylic acid contained in the reaction mixture.

EXAMPLE 2

2.851 parts of methacrylic acid is reacted with isobutylene in the way described in Example 1. Sulfuric acid in an amount of 7.5% by weight with reference to the methacrylic

acid in the reaction vessel serves as catalyst. Phenothiazine is added as a stabilizer in an amount such that its concentration in the reaction mixture is 0.1% by weight with reference to the methacrylic acid. The pressure during working up of the reaction mixture is 15 mm Hg, and the heating temperature of the evaporator is 60°C. 4.601 parts of pure tertiary-butyl methacrylate is obtained within 38 hours from 2.851 parts of methacrylic acid. This is a yield of 97.9% of the theory with reference to methacrylic acid used.

EXAMPLE 3

Acetic acid is reacted with isobutylene in the way described in Example 1. The concentration of the sulfuric acid in the reaction mixture is 4% by weight with reference to the acetic acid, the temperature in the evaporator is 50°C and the pressure 50 mm Hg. 17.633

parts of tertiary butyl acetate is obtained from 9.153 parts of acetic acid within 104.5 hours. This is a yield of nearly 100% of the theory. Only 3.55% of the isobutylene used is converted into diisobutylene.

EXAMPLE 4

94% isobutylene is introduced at 18° to 20°C into a mixture of 300 g of acetic acid and 18 g of concentrated sulfuric acid until the saturation point is reached. 210 g of the isobutylene introduced is absorbed, i.e., 198 g of pure isobutylene. 528 g of reaction mixture with an ester content, determined analytically, of 58.0% is obtained, i.e., 306 g of tertiary-butyl acetate. The reaction product is distilled in a falling film evaporator. The temperature of the evaporator is 25.5° to 26°C, the transition temperature 14° to 15°C and the pressure between 5 and 10 mm Hg. Distillation is without reflux. 371 g of liquid distillate is obtained and another 36 g of liquid in a condenser. 52 g, mainly acetic acid and sulfuric acid, is not vaporized. 67 g of isobutylene is recovered. From the distillate and the liquid in the condenser 253 g of pure tertiary-butyl acetate is obtained by rectification.

WHAT WE CLAIM IS:—

1. A process for the production of carboxylic acid esters of tertiary alcohols from the carboxylic acid and an isoolefine in the presence of difficultly volatile strong acid having an equilibrium pressure of 1 atmosphere above 200°C, as a catalyst, wherein the reaction mixture, obtained by reaction of an aliphatic carboxylic acid having one to five carbon

atoms and boiling between 100° and 200°C at atmospheric pressure with an isoolefine, is separated by distillation under reduced pressure without previous separation or neutralization of the acid catalyst, into a more readily volatile fraction mainly consisting of the carboxylic acid ester and a more difficultly volatile fraction containing the catalyst, and the carboxylic acid ester is recovered from the more readily volatile fraction in a conventional way.

2. A process as claimed in claim 1, wherein the distillation under reduced pressure is carried out at a pressure between 0.1 and 100 mm Hg, especially between 1 and 80 mm Hg.

3. A process as claimed in claim 1 and 2, wherein the reaction is carried out continuously and the more difficultly volatile fraction and advantageously also the isoolefine contained in the more readily volatile fraction are returned to the reaction zone.

4. A process as claimed in claim 3 wherein the amount of isoolefine in the reaction zone is adjusted to 60 to 95%, advantageously 80 to 90%, of the amount of isoolefine theoretically necessary.

5. The process for the production of carboxylic acid esters of tertiary alcohols substantially as described in any of the foregoing Examples.

6. Esters of tertiary alcohols when obtained by the process claimed in any of claims 1 to 5.

J. Y. & G. W. JOHNSON,

Furnival House,

14—18 High Holborn, London, W.C.1,

Chartered Patent Agents,

Agents for the Applicants.

⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 31 05 399 A 1**

⑤① Int. Cl. 3:
C07 C 67/04

②① Aktenzeichen:
②② Anmeldetag:
②③ Offenlegungstag:

P 31 05 399.8
14. 2. 81
21. 10. 82

Dehrendoigenantur

⑦① Anmelder:
EC Erdölchemie GmbH, 5000 Köln, DE

⑦② Erfinder:
Schleppinghoff, Bernhard, Dipl.-Chem. Dr.; LeBlanc, Hans,
Dipl.-Chem. Dr.; Mallmann, Karl-Heinz, 4047 Dormagen, DE

DE 31 05 399 A 1

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von Carbonsäureestern**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Carbonsäureestern durch Umsetzung von Olefinen mit aliphatischen bzw. aromatischen Carbonsäuren. Die erfindungsgemäße Umsetzung wird an sauren Ionenaustauschern vorgenommen, deren Säuregruppen teilweise durch Kationen neutralisiert sind. Hierdurch wird die unerwünschte Bildung von Oligomeren oder Polymeren weitgehend unterdrückt. In Abhängigkeit von der Polymerisationsempfindlichkeit der umzusetzenden Olefine werden beim Einsatz von wenig polymerisationsempfindlichen Olefinen und/oder Carbonsäuren 1 bis 50% aller vorhandenen Säuregruppen neutralisiert. Beim Einsatz von stark polymerisationsempfindlichen Olefinen und/oder Carbonsäuren werden etwa 35 bis 85% aller vorhandenen Säuregruppen des Ionenaustauschers neutralisiert. Zur Neutralisation werden bevorzugt einwertige Kationen eingesetzt. Neben Metallkationen sind auch das Hydroniumion, das Ammoniumion oder verschiedene Alkylammoniumionen einsetzbar. Das erfindungsgemäße Verfahren kann bei einer Temperatur von etwa 0 bis 140° C und einem Druck von etwa 0,5 bis 100 bar durchgeführt werden.

(31 05 399)

DE 31 05 399 A 1

Patentansprüche

- 5 1) Verfahren zur Herstellung von Carbonsäureestern durch Umsetzung von Olefinen mit Carbonsäuren in Gegenwart von sauren Ionenaustauschern, dadurch gekennzeichnet, daß man Ionenaustauscher, bei denen die Säuregruppen teilweise durch Kationen neutralisiert sind, bei 0 bis 140°C und 0,5 bis 100 bar einsetzt.
- 10 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Säuregruppen des Ionenaustauschers Sulfonsäuregruppen sind.
- 15 3) Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymermatrix des Ionenaustauschers ein mit Divinylbenzol vernetztes Polystyrol ist.
- 20 4) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Neutralisationsgrad des sauren Ionenaustauschers beim Einsatz wenig polymerisationsempfindlicher Olefine und/oder Carbonsäuren 1 - 50 % aller vorhandenen Säuregruppen beträgt.
- 25 5) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Neutralisationsgrad des sauren Ionenaustauschers beim Einsatz stark polymerisationsempfindlicher Olefine und/oder Carbonsäuren 35 - 85 % aller vorhandenen Säuregruppen beträgt.

- EC 119

14.01.1981

3105399

. 3.

EC Erdölchemie GmbH

Köln-Worringen

Ha/bc/c

Verfahren zur Herstellung von Carbonsäureestern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Carbonsäureestern durch Umsetzung von Olefinen mit aliphatischen bzw. aromatischen Carbonsäuren.

Es ist bekannt, daß man Olefine mit Carbonsäuren in Gegenwart von starken Mineralsäuren oder Lewissäuren verestern kann. Diese Säuren haben eine Reihe von Nachteilen, wie Korrosionsprobleme, Probleme der Abtrennung der Säuren vom Reaktionsgemisch, die Gefahr der Esterrückspaltung bei unvollkommener Abtrennung der Säure und die Polymerisation der eingesetzten Olefine im Maße ihrer Polymerisationsneigung.

Bekannt ist auch die Veresterung von Olefinen mit Carbonsäuren in Gegenwart von Sulfonsäuregruppen enthaltenden Ionenaustauschern. So wird die diskontinuierliche Veresterung von i-Buten mit verschiedenen Mono- und Dicarbonsäuren mittels wasserfreier sulfonierter Styrol-Divinylbenzol-Polymerisate

als Katalysatoren in US-PS 3 037 052 beschrieben. Der Einsatz makroporöser sulfonsaurer Ionenaustauscher zur kontinuierlichen Herstellung von Isopropylestern aus Propylen wird in der DE-OS 2 306 586 beansprucht.

- 5 Die sauren Ionenaustauscher haben aber mit den Mineral- und Lewissäuren gemeinsam den Nachteil, daß auch sie beim Einsatz polymerisationsempfindlicher Olefine neben der katalytischen Veresterung stets Oligomere und/oder Polymere aus diesen Olefinen bilden. Speziell beim Einsatz von Olefinen mit konjugierten Doppelbindungen entstehen statt der gewünschten Ester überwiegend solche unerwünschten Polymerisate. Das gleiche Problem entsteht beim Einsatz ungesättigter Carbonsäuren als Säurekomponente bei der Veresterung.
- 15 Aus der DE-OS 27 06 465 ist es ferner bekannt, aus Butadien-haltigen C₄-Kohlenwasserstoffströmen selektiv das i-Buten durch Veretherung mit einem niederen Alkanol zu entfernen, wobei in Gegenwart eines sulfonierten vernetzten Polystyrols gearbeitet wird, das teilweise mit Alkaliionen belegt ist, um eine unerwünschte Veretherung des Butadiens zu unterdrücken.

- Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von Carbonsäureestern durch Umsetzung von Olefinen mit Carbonsäuren in Gegenwart von sauren Ionenaustauschern gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Ionenaustauscher, bei denen die Säuregruppen teilweise durch Kationen neutralisiert sind, bei 0 bis 140°C und 0,5 bis 100 bar einsetzt.
- 25

14-02-81

3105399

- 8 -

. 5 .

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden saure Ionenaustauscher eingesetzt. Solche Ionenaustauscher enthalten beispielsweise Carboxylgruppen, Phosphonsäuregruppen oder Sulfonsäuregruppen, bevorzugt Sulfonsäuregruppen. Die polymere Matrix kann hierbei durch Polymerisation oder Polykondensation entstanden sein und beispielsweise vernetzte Styrol-Divinylbenzol-Polymere, vernetzte Phenol-Formaldehyd-Kondensate oder vernetzte Polyacrylharze umfassen. Bevorzugt werden Sulfonsäuregruppen enthaltende Styrol-Divinylbenzol-Polymerisate oder Sulfonsäuregruppen enthaltende Phenol-Formaldehyd-Kondensate, besonders bevorzugt Sulfonsäuregruppen enthaltende Styrol-Divinylbenzol-Polymerisate, eingesetzt. Erfindungsgemäß einsetzbare Ionenaustauscher haben eine Ionenaustauscherkapazität von beispielsweise 1 bis 8 Milliäquivalent, bevorzugt 2 bis 6, besonders bevorzugt 3 bis 5, pro g trockene Ionenaustauschersubstanz.

Erfindungsgemäß werden die Säuregruppen der genannten sauren Ionenaustauscher teilweise durch Kationen neutralisiert. Als Kationen hierfür seien beispielsweise einwertige, zweiwertige oder dreiwertige, bevorzugt einwertige Kationen genannt. Beispiele für solche Kationen sind die von den folgenden Metallen abgeleiteten Ionen: Aluminium, Eisen, Zink, Cadmium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Kupfer, Silber, Lithium, Gallium, Kupfer, Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium. Erfindungsgemäß einsetzbar sind ferner das Hydroniumion H_3O^+ , das Ammoniumion und Alkylammonium-Ionen. Bevorzugte Verwendung finden

Metallionen mit Radien im Bereich von etwa 0,9 bis etwa 1,7 Å. Dies entspricht etwa der bereits genannten Bevorzugung der einwertigen Kationen vor den zwei- und dreiwertigen Kationen. Beispielsweise seien die
5 folgenden Ionenradien einwertiger Ionen genannt (Handbook of Chemistry and Physics 1968/69, Seite F 152/153):

Ion (einwertig)	Li	Ga	Cu	Na	Ag	K	NH ₄	Rb	Cs
10 Radius in Å	0,68	0,81	0,96	0,97	1,26	1,33	1,43	1,47	1,67

Die Säuregruppen der eingesetzten sauren Ionenaustauscher werden mit den genannten Kationen teilweise neutralisiert. Der Grad der Neutralisation richtet sich nach der Polymerisationsempfindlichkeit der eingesetzten Olefine beziehungsweise der Carbonsäuren.
15 Er liegt bei wenig polymerisationsempfindlichen Einsatzstoffen beispielsweise bei 1-50 %, bevorzugt 3-40 %, besonders bevorzugt 5-25 % und bei stark polymerisationsempfindlichen Einsatzstoffen etwa bei 35-85 %, bevorzugt
20 40-80 %, bevorzugt 45-75 % aller vorhandenen Säuregruppen.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden und mit den genannten Kationen zu dotierenden Ionenaustauscher können in der Gelform oder in makroporöser Struktur, bevorzugt in makroporöser Struktur, vorliegen. Sie können sowohl
25 in Kugelform mit Kugeldurchmessern von 0,1 bis 3 mm, als auch als feingemahlenes Pulver mit Teilchengrößen von 1µ bis 0,1 mm eingesetzt werden.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß einzusetzenden, teilweise neutralisierten sauren Ionenaustauscher

können die in saurer Form vorliegenden Ionenaustauscher in Wasser suspendiert werden und mit Lösungen von Salzen oder Hydroxiden der genannten Kationen behandelt werden, wobei der gewünschte Dotierungsgrad an Kationen durch die Mengen des Ionenaustauschers in saurer Form, die Kapazität des Ionenaustauschers und die Menge des zugesetzten Salzes oder Hydroxids eingestellt werden können. Nach der Aufnahme der in die wäßrige Suspension eingebrachten Kationen durch den Ionenaustauscher, was im allgemeinen in etwa einer halben bis 3 Stunden beendet ist, wird der dotierte Ionenaustauscher, beispielsweise durch Filtration, von der wäßrigen Lösung getrennt, gegebenenfalls neutral gewaschen und bei erhöhter Temperatur, beispielsweise 60 bis 120°C, gegebenenfalls im Vakuum, getrocknet.

Eine weitere Variante zur Herstellung von erfindungsgemäß einsetzbaren mit Kationen dotierten sauren Ionenaustauschern besteht darin, daß der saure Ionenaustauscher in der H^+ -Form zunächst getrocknet wird, so dann in einer wasserfreien flüssigen Carbonsäure oder in der wasserfreien Lösung einer Carbonsäure in einem inerten Lösungsmittel suspendiert wird und anschließend mit der vorberechneten Menge des wasserfreien Salzes, dessen Kation zur Dotierung des sauren Ionenaustauschers vorgesehen ist, versetzt wird. Hierbei findet ein Austausch eines Teils der H^+ -Ionen des sauren Ionenaustauschers gegen das Kation des zugesetzten Salzes statt, wobei gleichzeitig die dem zugesetzten Salz zugrundeliegende freie Säure gebildet wird. In bevorzugter Weise wird bei dieser Herstellungs-

variante der saure Ionenaustauscher in der Carbonsäure suspendiert, die beim späteren Einsatz des dotierten Ionenaustauschers als Säurekomponente bei der Veresterung vorgesehen ist. Ebenso wird als zuzusetzendes Salz
5 ein Salz des zur Dotierung vorgesehenen Kations mit der gleichen Säure eingesetzt, die zur Herstellung der Suspension und bei der späteren Veresterung als Säurekomponente vorgesehen ist. Soll also beispielsweise der saure Ionenaustauscher mit Ammoniumionen dotiert
10 werden und später für eine Acetoxylierung von Olefinen eingesetzt werden, so suspendiert man diesen sauren Ionenaustauscher in Essigsäure und setzt eine vorberechnete Menge Ammoniumacetat hinzu. Für andere zur Dotierung vorgesehene Ionen und andere zur Veresterung
15 vorgesehene Carbonsäuren wird analog verfahren.

Noch eine weitere Variante zur Herstellung von mit Kationen dotierten sauren Ionenaustauschern für den Fall, daß als Dotierungskation das Hydroniumion H_3O^+ verwendet wird, besteht darin, daß der getrocknete,
20 in der H^+ -Form vorliegende saure Ionenaustauscher in einem wasserfreien Lösungsmittel suspendiert wird, das anschließend mit der vorberechneten Menge Wasser versetzt wird. Hierbei bilden sich aus dem zugesetzten Wasser und dissoziierbaren, aber zunächst nicht dissoziierten H-Atomen der Säuregruppen die gewünschten
25 H_3O^+ -Ionen. Entsprechend der vorberechneten zugesetzten Menge Wasser ist sodann ein Teil der Säuregruppen mit den gewünschten H_3O^+ -Ionen besetzt, während die restlichen Säuregruppen lediglich das ursprüngliche H-Atom

- tragen. Auch bei dieser Variante wird als wasser-
freies organisches Lösungsmittel bevorzugt die Carbon-
säure verwendet, die beim späteren Einsatz des dotier-
ten Ionenaustauschers als Säurekomponente in Betracht
5 kommt. Weitere verwendbare organische Lösungsmittel
sind beispielsweise Ketone, wie Aceton oder Methyl-ethyl-
keton, Nitrile, wie Acetonitril, N-disubstituierte
Amide, wie Dimethylformamid, oder Äther, wie Diethyläther,
Dioxan oder Tetrahydrofuran.
- 10 In den beschriebenen Varianten der Dotierung des sau-
ren Ionenaustauschers in einem wasserfreien organi-
schen Lösungsmittel kann anschließend dieses Lösungs-
mittel abfiltriert, abzentrifugiert oder verdampft werden
und der dotierte Ionenaustauscher erfindungsgemäß ein-
15 gesetzt werden. Zweckmäßigerweise wird jedoch für den
Fall, daß als Lösungsmittel die gleiche Säure verwendet
wurde, die später zur Veresterung eingesetzt wird, diese
Säure nicht entfernt, sondern auf den späteren Ver-
esterungsansatz angerechnet.
- 20 Der mit Kationen dotierte saure Ionenaustauscher kann
nach der Dotierung in der ursprünglich eingesetzten
Korngröße des nicht-dotierten Ionenaustauschers er-
findungsgemäß eingesetzt werden. Er kann jedoch auch
gemahlen werden und in einer kleineren durchschnitt-
25 lichen Korngröße eingesetzt werden, die bereits be-
schrieben wurde.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in diskontinuierlicher
und in kontinuierlicher Form durchgeführt werden. Bei der

kontinuierlichen Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann der teilweise durch Kationen neutralisierte saure Ionenaustauscher in einem den Reaktionspartnern durchströmten Festbett oder Wirbelbett angeordnet sein
5 oder als Suspension gemeinsam mit den Reaktionspartnern in den Reaktor eingespeist werden und nach Durchlaufen des Reaktors durch geeignete Maßnahmen, beispielsweise Filtration oder Zentrifugieren, von den Reaktionspro-
10 dukten abgetrennt werden, um mit frischem Einsatzmaterial erneut erfindungsgemäß eingesetzt zu werden. Als mittlere Verweilzeit der Reaktionspartner im Reaktor in Gegenwart des teilweise mit Kationen neutralisierten sauren Ionenaustauschers bei kontinuierlicher Betriebsweise sei beispielsweise eine Zeit von 0,1 bis 5, bevorzugt 0,5 bis
15 3 Stunden, genannt.

Der teilweise durch Kationen neutralisierte saure Ionenaustauscher wird im erfindungsgemäßen Verfahren bei diskontinuierlicher Reaktionsführung in einer Menge von 0,5 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 20 Gew.-%,
20 bezogen auf die Gesamtmenge des Olefins und der Carbonsäure, und bei kontinuierlicher Reaktionsführung in einer Menge von 10 bis 200, bevorzugt 50 bis 100 Gew.-%, bezogen auf den stündlichen Durchsatz an Gesamtmenge des Olefins und der Carbonsäure eingesetzt.
25 Der teilweise mit Kationen neutralisierte saure Ionenaustauscher kann jedoch wiederholt eingesetzt werden, so daß bei der Betrachtung der Gesamtmenge der wiederholten Reaktionsansätze die Menge des erfindungsgemäß

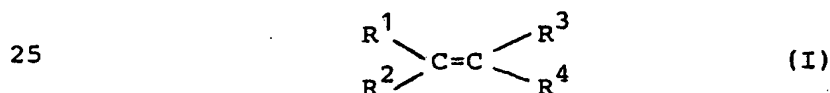
- 8 -

. 11 .

einzusetzenden, mit Kationen teilweise neutralisierten sauren Ionenaustauschers, bezogen auf die Gesamtmengen an Olefin und Carbonsäure aus allen Ansätzen, erheblich unter den angegebenen Mengen liegt.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren wird beispielsweise bei einer Temperatur von 0 bis 140°C, bevorzugt 20 bis 120°C und einem Druck von etwa 0,5 bis 100 bar, bevorzugt von 1 bis 20 bar, durchgeführt. Es kann grundsätzlich in der Gas- oder in der Flüssigphase durchgeführt werden. Bevorzugt ist die Durchführung in der Flüssigphase. Da bei der bevorzugten Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens die Reaktionspartner wenigstens teilweise in der flüssigen Phase vorliegen sollen und den erfindungsgemäß eingesetzten, mit
- 10 Kationen dotierten Ionenaustauscher benetzen sollen, werden höhere Drücke innerhalb des genannten Bereiches vorwiegend dann angewendet, wenn bei höheren Reaktionstemperaturen die Dampfdrucke der Reaktionspartner stark ansteigen, bzw. die Normaldruck-Siedepunkte einzelner
- 15 oder aller Reaktionspartner überschritten sind. Geringere Drücke als die angegebene Untergrenze von 0,5 bar kommen daher nur in Ausnahmefällen in Betracht.
- 20

Als Olefine für das erfindungsgemäße Verfahren können beispielsweise solche der allgemeinen Formel



eingesetzt werden, in der

- R^1, R^2, R^3 und R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Aralkyl, Halogen oder Cyano bedeuten, weiterhin
- 5 R^1, R^2 und R^3 zusätzlich und unabhängig voneinander der Alkoxy, Alkylcarbonyl, Carboxyl oder Alkoxycarbonyl bedeuten, weiterhin
- R^1 und R^3 zusätzlich und unabhängig voneinander für Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl oder Alkylcarbonyloxy stehen und worin weiterhin
- 10 R^1 und R^3 gemeinsam mit der $C = C$ -Doppelbindung, die sie substituierten, einen Cycloalken- oder Cycloalkapolyenring, ein mehrcyclisches Ringsystem oder den Maleinsäureanhydridring bilden.

Unter den Olefinen der Formel (I) gelten solche der
15 Formel



in der

R^5 und R^6 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Aralkyl bedeuten,

- 20 als relativ wenig polymerisationsempfindlich, während die restlichen Olefine der Formel (I), die nicht gleichzeitig unter die Formel (II) fallen als relativ stark polymerisationsempfindlich gelten.

140201

3105399

- 11 -

. 13.

Alkyl kann hierbei beispielsweise 1 bis 20, bevorzugt 1 bis 8, besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atome haben. Cycloalkyl beziehungsweise Cycloalkenyl kann beispielsweise 3 bis 10, bevorzugt 5 bis 8 Kohlenstoffatome haben. Alkenyl kann beispielsweise 2 bis 20, bevorzugt 2 bis 8, besonders bevorzugt 2 bis 4 C-Atome haben, wobei die Stellung der Doppelbindung im Alkenylrest für den Fall, daß Alkenyl mehr als 2 C-Atome enthält, sowohl in Nachbarschaft zur Doppelbindung der Formel (I) als auch in einer entfernteren Stellung zu dieser Doppelbindung stehen kann. Aryl hat beispielsweise 6 bis 14 C-Atome und ist bevorzugt Phenyl. Aralkyl hat beispielsweise 7 bis 16, bevorzugt 7 bis 12 C-Atome und ist besonders bevorzugt Benzyl. Halogen ist beispielsweise Fluor, Chlor oder Brom, bevorzugt Fluor oder Chlor, besonders bevorzugt Chlor. Alkoxy, Alkylcarbonyl, Alkylcarbonyloxy und Alkoxycarbonyl haben jeweils in ihren Alkylteilen 1 bis 12, bevorzugt 1 bis 8, besonders bevorzugt 1 bis 4 C-Atome. Für den Fall, daß R^1 und R^3 gemeinsam mit der C=C-Doppelbindung einen Cycloalkenring oder einen Cycloalkapolyenring bilden, hat dieser 4 bis 12, bevorzugt 5 bis 8 Ringglieder und 1 bis 4, bevorzugt 1 bis 2 Doppelbindungen. R^1 und R^3 können auch gemeinsam mit der C=C-Doppelbindung ein mehrcyclisches Ringsystem, wie Norbornen oder andere olefinisch unge-

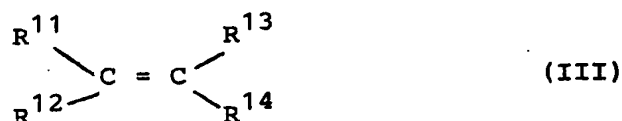
- 12 -
 . 14 .

sättigte polycyclische Terpene, bilden. Die genannten Substituenten können selbstverständlich ihrerseits durch weitere Gruppen substituiert sein, wie Methyl, Ethyl, Halogen, Methoxy, Ethoxy, Carboxyl oder
 5 Cyano.

Als Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Olefine seien genannt: Ethylen, Propylen, n-Buten, 1-Buten, 2-Methylbuten-1, 2-Methylbuten-2, 2-Methylpenten-1, 2-Methylpenten-2, 3-Methylpenten-2, 2,3-Dimethylbuten-
 10 1, 2,3-Dimethylbuten-2, 2-Methylhexen-1, 2-Methylhexen-2, 3-Methylhexen-2, 2,3-Dimethylpenten-1, 2,3-Dimethylpenten-2, 2,3-Dimethylhexen-1, 2,3-Dimethylhexen-2, n-Penten-1, n-Hexen-1, n-Hepten-1, n-Octen-1, n-Decen-1, n-Dodecen-1, 3,3-Dimethylhepten, 2,3,4-Trimethylhepten,
 15 Styrol, o-Methylstyrol, o-Methylstyrol, m-Methylstyrol, p-Methylstyrol, 3,4-Dimethylstyrol, 2,4-Dimethylstyrol, Ethylstyrol, weitere an der Vinylgruppe oder im aromatischen Kern durch oben genannte Substituenten substituierte Styrole, Cyclopenten, Cyclohexen, Cyclohexadiene, Hexadien-1,5, Butadien-1,2, Butadien-1,3,
 20 Isopren, 2,3-Dimethylbutadien, Pentadien-1,3, Cyclopentadien-1,3, Cyclohexadien-1,3, Cycloheptadien-1,3, Cyclooctatetraen, Myrcen, Octadien-1,7, Vinylcyclohexen, Norbornen, die Stoffgruppe der Terpene, Allylacetat,
 25 Vinylchlorid, Acrylnitril, Vinylmethylether, Vinyl-ethylether, Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäuremonoalkylester, Maleinsäuredialkylester, Fumarsäure, Halogenmaleinsäure, Alkylmaleinsäure.

- 13 -
15.

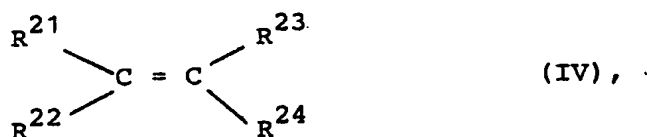
Im erfindungsgemäßen Verfahren werden bevorzugt Olefine der Formel



eingesetzt, in der

- 5 R^{11} und R^{13} unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Cycloalkenyl, Aryl, Aralkyl, Halogen, Alkoxy, Carboxyl, Alkoxy-carbonyl oder Cyano bedeuten, wobei R^{11} zusätzlich Alkylcarbonyl oder
- 10 R^{12} und R^{14} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Halogen oder Cyano stehen und
- 15 R^{11} und R^{13} gemeinsam mit der C = C-Doppelbindung, die sie substituieren, einen Cycloalken- oder Cycloalkapolyenring oder den Maleinsäure-anhydridring bilden.

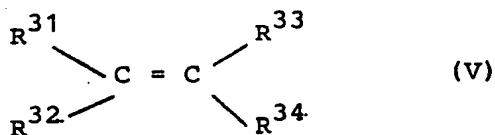
Besonders bevorzugte Olefine sind solche der Formel



20 in der

- R^{21} für Alkyl, Alkenyl, Cycloalkenyl, Phenyl, Halogen, Alkoxy, Alkylcarbonyl, Carboxyl, Alkoxy carbonyl, Alkylcarbonyloxy oder Cyano steht,
- R^{22} Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Halogen oder Cyano bedeutet,
- R^{23} Wasserstoff, Alkyl oder Halogen bedeutet,
- R^{24} für Wasserstoff oder Alkyl steht und
- R^{21} und R^{23} gemeinsam mit der C = C-Doppelbindung, die sie substituieren, einen Cycloalkenring oder den Maleinsäureanhydridring bilden.

In ganz besonders bevorzugter Weise werden Olefine der Formel



eingesetzt, in der

- R^{31} für Alkyl, Alkenyl, Phenyl, Halogen, Alkoxy, Alkylcarbonyl, Carboxyl, Alkoxy carbonyl, Alkylcarbonyloxy oder Cyano stehen und
- R^{32} , R^{33} und R^{34} unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl bedeuten.

- Unter den Verbindungen der Formel (IV) sind weiterhin solche der Formel



3105399

- 15 -

. 17.

hervorzuheben, in der

R⁴¹ Alkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkylcarbonyloxy und

R⁴² Wasserstoff oder Alkyl bedeuten.

Die genannten Olefine können selbstverständlich einzeln
5 oder im Gemisch eingesetzt werden, wobei im letzteren
Fall auch Estergemische mit verschiedener alkoholischer
Komponente anfallen. Weiterhin können die Olefine auch
im Gemisch mit Inertstoffen eingesetzt werden. Wichtige
Inertstoffe sind beispielsweise beigemischte Alkane, so
10 daß beispielsweise Kohlenwasserstoffgemische, die aus
einem Olefin und einem oder mehreren Alkanen oder aus
mehreren Olefinen und einem oder mehreren Alkanen
bestehen, eingesetzt werden können, wie sie beispiels-
weise bei der Crackung oder der Dehydrierung von Koh-
15 lenwasserstoffen, beispielsweise aus Erdöl, in Raffine-
rien oder petrochemischen Anlagen anfallen. Weiterhin
können Kohlenwasserstoffgemische, die beispielsweise
bei der Oligomerisierung von Olefinen, bei der Isomeri-
sierung von Olefinen oder bei der Kohlenoxidhydrierung
20 entstehen, eingesetzt werden. Das Reaktionsmedium
kann darüberhinaus weitere inerte Lösungsmittel, wie
halogenierte Kohlenwasserstoffe, Äther und/oder Ketone,
enthalten.

Als Carbonsäuren für das erfindungsgemäße Verfahren

3105399

14-02-81

- 16 -
18.

können beispielsweise solche der Formel



(VII)

eingesetzt werden, in der

R^7 für Alkyl, Alkenyl, Aryl oder Aralkyl steht.

- 5 Für die Definition von Alkyl, Alkenyl, Aryl und Aralkyl gilt der oben angegebene Bereich in gleicher Weise. Selbstverständlich können die Substituenten R^5 ihrerseits durch eine oder mehrere unter den Reaktionsbedingungen inerte Gruppen und/oder Atome, beispielsweise Chlor,
10 Brom, C_1-C_4 -Alkyl, Cyano, Carboxyl, C_1-C_4 -Alkyloxycarbonyl oder Hydroxy, bevorzugt Methyl, Ethyl, Cyano, Carboxyl oder Hydroxy, substituiert sein.

- Beispiele für erfindungsgemäß geeignete Carbonsäuren sind: Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Iso-
15 buttersäure, Trimethylelessigsäure, Valeriansäure, Capronsäure, Önanthsäure, Caprylsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Glykolsäure, Milchsäure, Acrylsäure, Cyanessigsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Angelikasäure,
20 Tigelinsäure, Norbonencarbonsäure, Sorbinsäure, Maleinsäure, Cyclohexancarbonsäure, Cyclopentancarbonsäure, Cyclooctancarbonsäure, Cyclopentencarbonsäure, Cyclohexencarbonsäure, Benzoessäure und Benzoldicarbonsäuren (1,2; 1,3; 1,4).

3105399

- 17 -

.19.

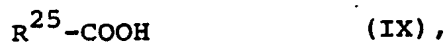
Bevorzugte Carbonsäuren für das erfindungsgemäße Verfahren sind solche der Formel



in der

- 5 R^{15} C_1-C_8 -Alkyl, C_2-C_8 -Alkenyl, Phenyl oder Benzyl bedeutet.

Besonders bevorzugt sind Carbonsäuren der Formel



in der

- 10 R^{15} C_1-C_4 -Alkyl, C_2-C_4 -Alkenyl oder Phenyl bedeutet.

- Das Olefin kann mit der Carbonsäure in einem Verhältnis von 0,1 bis 10 Mol, bevorzugt 0,2 bis 4 Mol Olefin je Mol Säure umgesetzt werden. Für den Fall, daß das erfindungsgemäß eingesetzte Olefin und die erfindungsgemäß eingesetzte Carbonsäure unterschiedliche Neigung zu unerwünschten Nebenreaktionen, wie Polymerisationen, zeigen, wird beispielsweise bei diskontinuierlichen Ansätzen die weniger zu Nebenreaktionen neigende Komponente, in vielen Fällen die Carbonsäure, mit dem dotierten sauren Ionenaustauscher vorgelegt und die zu Nebenreaktionen neigende Komponente, zumeist das Olefin, unter Rühren sukzessiv zugesetzt. Bei kontinuierlicher Verfahrensdurchführung kann es vorteil-
- 15
- 20

haft sein, die weniger zu Nebenreaktionen neigende Komponente im Überschuß zusammen mit der zweiten Komponente einzuspeisen.

5 Zur Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wird der mit Kationen dotierte Ionenaustauscher durch Filtration oder Zentrifugieren abgetrennt. Dieser kann sowohl bei diskontinuierlicher als auch bei kontinuierlicher Verfahrensweise erneut zur Reaktion eingesetzt werden. Das von diesem mit Kationen dotierten Ionenaustauscher befreite Reaktionsgemisch wird in üblicher
10 Weise in nachgeschalteten Kolonnen fraktioniert, wobei wegen der Polymerisationsempfindlichkeit etwa nicht-umgesetzter Ausgangsstoffe oder beim Vorliegen ungesättigter Gruppen in den Reaktionsprodukten Polymerisationsinhibitoren zugesetzt werden können und wobei
15 man weiterhin bei möglichst niedrigen Temperaturen, beispielsweise unter Anwendung von Vakuum, arbeitet. Bei Umsetzungen mit starken Säuren, beispielsweise Essigsäure oder Propionsäure kann es vorteilhaft sein, etwa überschüssige, nicht umgesetzte Säure aus dem
20 Reaktionsgemisch, beispielsweise mit Hilfe einer Wasserwäsche, zu entfernen. Diese Säuren können wieder aufkonzentriert und erneut eingesetzt werden. Das bei der Aufkonzentration anfallende Wasser, beispielsweise eine 3 %ige wäßrige Essigsäure als Azeotrop, kann
25 erneut zur Wasserwäsche eingesetzt werden.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens gelingt es, die bisher bei der Veresterung von Olefinen beobach-

3105399

- 15 -

. 21.

tete unerwünschte Bildung von Oligomeren oder sogar Polymeren weitgehend zu unterdrücken.

Beim Einsatz von wenig polymerisationsempfindlichen Olefinden, beispielsweise solchen der Formel (II),
5 wie n-Buten-1 oder n-Buten-2, ist eine Neutralisation von etwa 1-50 %, bevorzugt 3-40 %, besonders bevorzugt 5-25 % der Säuregruppen des Ionenaustauschers zur Unterdrückung der Oligomerenbildung bei gleichzeitiger Erhöhung der Esterbildung ausreichend. Bei
10 geringeren Neutralisationsgraden ist weiterhin der Einfluß der Wertigkeit des zur Neutralisation eingesetzten Kations und sein Radius von geringerem Einfluß. So ist beispielsweise eine etwa 5-10 %ige Neutralisation mit dem großvolumigen Triethylamin erfindungsgemäß beim Einsatz von Olefinen der Formel (II) vor-
15 teilhaft wirksam.

Die erfindungsgemäße teilweise Neutralisation des Ionenaustauschers bewirkt weiterhin eine beträchtliche Erhöhung der Lebensdauer, während ein unbehandelter
20 Ionenaustauscher deutlich schneller seine Aktivität für die Veresterung verliert. Erfindungsgemäß werden damit die Katalysatorkosten beträchtlich gesenkt.

Bei stärker polymerisationsempfindlichen Olefinen, besonders Diolefinen mit konjugierten Doppel-
25 bindungen, wird der Neutralisationsgrad zur möglichst weitgehenden Unterdrückung der Oligomerenbildung auf höhere Werte, beispielsweise 35-85 %, bevorzugt 40-80 %,

- besonders bevorzugt 45-75 % eingestellt. Hierbei sind einwertige Ionen mit einem Radius von 0,68-1,78 Å, bevorzugt 0,9-1,7 Å, besonders wirksam, wobei die Wirksamkeit mit steigendem Radius zunimmt. Die optimale
- 5 Anpassung an bestimmte einzelne Veresterungsreaktionen kann im Rahmen dieser Beschreibung und der anschließenden Beispiele durch einfache Versuche ermittelt werden.

- 10 In gleicher Weise wird auch die Oligomerisation und Polymerisation von eingesetzten Carbonsäuren mit olefinischen Doppelbindungen erfindungsgemäß weitgehend unterdrückt. Dies gilt ebenso für Reaktionsprodukte des erfindungsgemäßen Verfahrens, die noch ungesättigte Gruppen enthalten.

- 15 Bei der Veresterung von Diolefinen können sich neben den Estern der Monomeren auch noch Ester der Dimeren und Trimeren bilden.

- Diese Bildung von Estern der Dimeren und Trimeren kann in vielen Fällen erwünscht sein, da hierbei interessante
- 20 und wertvolle Produkte in hoher Selektivität erhalten werden, die sonst nur schwer zugänglich sind. So eignet sich diese Veresterungsmethode besonders zur selektiven Veresterung von Isopren zu Prenylacetat, einem wertvollen Rohstoff zur Herstellung geruchs-
- 25 intensiver Prenylester, ferner zu den wertvollen Riech-

3105399

- 21 -

. 23 .

5 stoffen wie Geranyl- und Nerylacetat. Beim Geranyl- und Nerylacetat handelt es sich beispielsweise um eine gezielte Acetoxylierung von einem während des Reaktionsablaufs gebildeten Dimeren des Isoprens unter Vermeidung weitergehender Polymerisation.

10 So ist weiterhin überraschend, daß die erfindungsgemäß einzusetzenden, teilweise durch Kationen neutralisierten Ionenaustauscher, die nach DE-OS 27 06 465 beispielsweise die Veretherung des Butadien unterdrücken, zur Veresterung auch des Butadien herangezogen werden können.

15 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren weiterhin herstellbaren gesättigten und besonders ungesättigten Ester finden Verwendung als Lösungsmittel, Weichmacher, Riechstoffe, wie beispielhaft bereits erwähnt, und als polymerisationsfähige Verbindungen, die sich als Monomere oder als Comonomere einsetzen lassen.

Beispiel 1

Zu einer Aufschlammung von 100 g - bezogen auf die Trockensubstanz - eines handelsüblichen, freie Sulfonsäuregruppen enthaltenden Kationenaustauschers auf der Basis eines mit Divinylbenzol vernetzten Polystyrols (Lewatit SPC 118 der Fa. Bayer AG) mit 4,08 Milliäquivalent pro Gramm Trockensubstanz in 600 ml entmineralisiertem Wasser läßt man langsam unter Rühren eine Lösung von 13,7 g Kaliumchlorid in 200 ml entmineralisiertem Wasser zutropfen. Nach Beendigung des Zutropfens läßt man 2 Stunden nachrühren. Der Katalysator wird dann abgesaugt, neutral gewaschen und im Vakuum bei 75°C getrocknet. Man erhält einen Kationenaustauscher, dessen Sulfonsäuregruppen zu 45 % mit Kaliumionen neutralisiert sind.

Anstelle von Kaliumchlorid können zur Erreichung des gleichen Ergebnisses auch 10,3 g Kaliumhydroxid eingesetzt werden. Hierbei braucht nicht neutral gewaschen zu werden. Ebenso ist ein Arbeiten in Methanol statt Wasser möglich; das Methanol läßt sich überdies leichter als Wasser vom dotierten Ionenaustauscher abtrennen.

Setzt man statt des Kaliumchlorids bzw. Kaliumhydroxids die äquivalente Menge von 9,8 g Ammoniumchlorid ein, so erhält man einen zu 45 % mit Ammoniumionen dotierten Kationenaustauscher.

Beispiel 2

Für eine Veresterung von (Di-)Olefinen mit Eisessig als Säurekomponente empfiehlt sich zur Herstellung eines dotierten Katalysators der folgende einfachere Weg:

- 5 Zu einer Aufschlämmung von 50 g Trockensubstanz eines sulfonsauren Ionenaustauschers wie in Beispiel 1 in 200 ml Eisessig gibt man 9,0 g festes Kaliumacetat in kleinen Portionen unter Rühren und Erwärmen auf 50°C
- 10 hinzu. Nach einer Stunde ist der Katalysator gebrauchsfertig; seine Sulfonsäuregruppen sind zu 45 % mit Kaliumionen neutralisiert. Zum Einsatz des Katalysators kann der Eisessig abfiltriert werden oder auf den Reaktionsansatz angerechnet werden.
- 15 Entsprechend kann man auch andere Alkaliionen mittels der betreffenden Alkaliacetate auf saure Ionenaustauscher auftragen.

Beispiel 3

- 20 In einen Autoklaven von 100 ml Fassungsvermögen wurden die unten angegebenen Mengen Katalysator, Eisessig und 2-Methylbuten-(1) eingefüllt. Nach Verdrängen der Luft wurden 10 bar Argon aufgedrückt. Dann wurde unter Rühren mittels Magnetrührer auf 90°C aufgeheizt. Diese Temperatur wurde 7 Stunden lang gehalten.

3105399 - 24 -

. 26.

Als Katalysatoren wurden eingesetzt:

- a) Ionenaustauscher nach Beispiel 2, Korngröße $< 0,2$ mm, ohne Kaliumionen;
 b) Katalysator nach Beispiel 2, Korngröße $< 0,2$ mm, zu
 5 45 % mit Kaliumionen dotiert.

Die eingesetzten Katalysatormengen wurden so berechnet, daß die Menge an freien Sulfosäuregruppen gleich war.

Katalysator	nach a)	nach b)
Einsatz Katalysator in g	2,56	5,0
Einsatz Eisessig in g	24,0	24,0
Einsatz 2-Methylbuten-(1) in g	14,0	14,0
Reaktionsprodukte in g	8,46	3,13
davon tert.-Amylacetat in g	0,91	2,53
das entspricht einer Selektivität in %	10,8	80,8

Beispiel 4

- 10 Beispiel 3 wurde wiederholt, wobei anstatt 2-Methylbuten-1 2-Methylbuten-2 eingesetzt wurde und die Temperatur von 90°C nur 5 Stunden gehalten wurde.

Katalysator	wie 3a)	wie 3b)
Einsatz Katalysator in g	2,56	5,0
Einsatz Eisessig in g	24,0	24,0
Einsatz 2-Methylbuten-(2) in g	14,0	14,0
Reaktionsprodukt in g	8,84	3,51
davon tert.-Amylacetat in g	1,13	2,25
das entspricht einer Selektivität in %	12,8	64,1

3105399

- 25 -

. 27.

Beispiel 5

In einem Autoklaven von 100 ml Inhalt wurden Katalysator und Eisessig vorgelegt. Nach Verdrängen der Luft wurde Butadien eingefüllt und ein Argondruck von 10 bar eingestellt. Dann wurde unter Rühren mittels Magnet-
5 rührer auf 100°C aufgeheizt.

Als Katalysatoren wurden eingesetzt:

- a) Ionenaustauscher nach Beispiel 2 ohne Kaliumionen
- b) Katalysator nach Beispiel 2, zu 45 % mit Kalium dotiert
- 10 c) Katalysator ähnlich Beispiel 2, zu 55 % mit Kalium dotiert

Die eingesetzten Katalysatormengen sind so berechnet, daß der Anteil an freien Sulfosäuregruppen konstant bleibt.

Katalysator	nach a)	nach b)	nach c)
Einsatz Katalysator in g	2,56	5,0	6,2
Einsatz Eisessig in g	52,0	52,0	52,0
Einsatz Butadien in g	22,0	23,6	17,5
Reaktionszeit in Stunden	5	5	4
Reaktionsprodukte in g	22,3	15,7	12,0
davon Acetoxybutene in g	6,6	12,0	10,4
das entspricht einer Selektivität in %	30	76	87

Die Acetoxybutene bestehen überwiegend aus 1-Acetoxybuten-2, gefolgt von 3-Acetoxybuten-1 und 4-Acetoxybuten-1. Durch Hydrieren lassen sich diese in n-Butyl- und Isobutylacetat überführen.

5 Beispiel 6

In einem thermostatisierten Reaktionsgefäß mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Rührer wurden 180 g = 3 Mol Eisessig und im Tropftrichter 68,1 g = 1 Mol Isopren vorgelegt. Dem Eisessig wurden dann die in
10 der anliegenden Tabelle angegebenen Mengen an fein gepulvertem Katalysator zugesetzt, wobei der Gehalt an Gesamt-Sulfonsäuregruppen (= Summe freie und neutralisierte) konstant gehalten wurde.

Nach Hochheizen auf die angegebenen Temperaturen wurde
15 das Isopren innerhalb von 3 Stunden unter Rühren zuge- tropft. Anschließend wurden die Reaktionsprodukte auf- gearbeitet und gaschromatographisch bestimmt.

Aus der Tabelle sieht man den Einfluß der Dotierung der Ionenaustauscher auf die Selektivität der Reaktionspro-
20 dukte. Während der nicht-dotierte Ionenaustauscher nach Beispiel 2 überwiegend Isopren zu Terpenen und Sesqui- terpenen umsetzt, nimmt mit zunehmender Kalium-Dotie- rung der Anfall an Prenylacetat zu, obgleich der An- fall an Reaktionsprodukten sinkt, die Selektivität an
25 Prenylacetat steigt erheblich. Gleichzeitig steigt auch der Anfall an Geranyl- und Nerylacetat in den Terpenacetaten.

Tabelle zu Beispiel 6

Veresterung von Isopren mit Essigsäure

Katalysator-Dotierung	keine	K 25	K 35	K 45	Li 35	Na 35	NH ₄ 35	Cs 35	K 45	K 55
in g	5,0	5,2	5,3	5,4	5,0	5,2	5,1	6,0	5,4	5,5
Reakt.-Temp. °C	20	20	20	20	20	20	20	20	30	30
Reakt.-Produkte in g	66,2	57,0	40,2	27,3	57,7	52,4	48,4	37,6	46,7	33,7
davon Prenylacetat in g	6,4	14,9	19,5	16,6	8,8	15,3	21,6	20,2	20,8	20,3
davon C ₁₀ -Acetate in g	16,3	13,6	8,0	3,9	12,6	9,4	7,8	5,5	11,5	3,0
davon Terepene und Höhere in g	43,5	28,5	12,7	6,8	36,3	27,7	19,0	11,9	14,4	10,4
Isopren-Umsatz in %	85,5	67,3	42,1	26,9	73,0	62,1	52,7	38,8	49,0	34,2
Selektivität an Prenylacetat %	5,8	17,2	36,2	48,1	9,5	19,1	32,0	40,5	32,9	46,4
Selektivität an C ₁₀ -Acetaten %	19,4	20,5	19,5	14,8	17,5	15,4	15,0	14,4	24,0	9,0
Gehalt der C ₁₀ -Acetat in % an Geranyl- und Nerylacetat	8,1	29,8	43,9	55,2	2,9	38,9	55,0	43,7	42,1	52,9

* Katalysator-Dotierung: keine = nicht dotierter Ionenaustauscher wie in Beispiel 2;

K, Li, Na, NH₄, Cs = Kation zur Dotierung;

Zahl = Prozentsatz der mit dem genannten Kation neutralisierten Sulfonsäuregruppen.

3105399
29.

Beispiel 7

In einem Festbettreaktor, der mit 140 g eines mit 45 % Kalium dotierten Katalysators nach Beispiel 2 gefüllt war, wurden 100 ml/h = 1 Mol Isopren zusammen mit 170
5 ml/h = 3 Mol Eisessig eingespeist. Die Verweilzeit betrug ca. 1 Stunde, die Reaktionstemperatur wurde auf 40°C konstant gehalten. In zwei nachgeschalteten Kolonnen wurde das anfallende Reaktionsprodukt kontinuierlich aufdestilliert, wobei als Kopfprodukt der ersten
10 Kolonne das nicht umgesetzte Isopren bei Normaldruck abdestilliert wurde. Der Sumpfanteil wurde in einer zweiten Kolonne bei 25 bis 65 mbar in Essigsäure als Kopfprodukt und das Gemisch aus Prenylacetat, Terpenen, Sesquiterpenen und Terpenacetaten als Sumpfprodukt
15 aufgetrennt. Das Isopren und der Eisessig, mit Spuren von Prenylacetat, wurden zum Reaktor rückgeführt.

Der Isopren-Umsatz betrug 49 %. Gegenüber den diskontinuierlichen Versuchen erhöhte sich die Selektivität der Prenylacetatbildung merklich, während der Terpenanfall
20 zurückging.

Die Selektivität, bezogen auf umgesetztes Isopren, betrug

Prenylacetat	41,6 %
Terpenacetate	25,4 %
25 Terpene und Höhere	33,0 %

3105399

- 29 -

• 31 •

Es wurden so aus 10 kg umgesetztem Isopren

7,8 kg Prenylacetat

3,7 kg Terpenacetate

3,3 kg Terpene und Höhere

5 gewonnen.

Die Terpenacetate enthielten ca. 50 % der wertvollen
Riechstoffkomponenten Geranyl- und Nerylacetat.

Beispiel 8

10 In einem thermostatisierten Reaktionsgefäß mit Tropf-
trichter, Rückflußkühler und Rührer wurden 50 g ge-
trockneter, nicht-dotierter Ionenaustauscher aus Bei-
spiel 2 und 240 g Eisessig vorgelegt. Unter Rühren ließ
man innerhalb von 15 Minuten 10 ml Wasser zutropfen
und anschließend 30 Minuten nachrühren. Das Wasser
15 lagerte sich hierbei als Hydroniumion an die Sulfon-
säuregruppen des Katalysators an. Dann ließ man bei
einer Reaktionstemperatur von 20°C innerhalb von 5 Stun-
den 68 g = 1 Mol Isopren zutropfen.

20 Vergleichsweise wurde die Reaktion unter gleichen Be-
dingungen ohne Wasserbehandlung, d.h. mit normal über
Nacht bei 70°C im Vakuum getrocknetem Ionenaustauscher
durchgeführt.

Es wurden folgende Ausbeuten und Produkte erhalten:

3105399

- 20 -

. 32.

Ionenaustauscher	mit 10ml Wasser	getrocknet
Reaktionsprodukte in g	54,1	66,2
= Umsatz in %, bez. auf Isopren	57,8	88,1
davon Prenylacetat in g	25,9	6,4
= Selektivität in %	35,1	5,7
Geranyl- und Nerylacetat in g	5,1	1,3
Geraniol, Linalool und Terpeneole, g	2,0	-
andere C ₁₀ -Alkohole und -Acetate, g	4,7	15,0
Terpene in g	10,7	} 43,5
Höhsiedende in g	5,7	

- Der Vergleich dieser Beispiele zeigt, daß durch Wasser-
 zusatz die Bildung von oligomeren Produkten (Terpene
 und Terpenacetate) stark zurück gedrängt wird, wäh-
 5 rend überraschenderweise der Anfall an wertvollen Riech-
 stoffkomponenten, wie Geranyl- und Nerylacetat, ferner
 Geraniol, Linalool und Terpeneole stark zunimmt.

Beispiel 9

- 10 In einem thermostatisierten Reaktionsgefäß mit Rück-
 flußkühler, Tropftrichter und Rührer wurden 120 g Eis-
 essig nebst jeweils 10 g feingemahlenem

- a) zu 55 % mit Kaliumionen dotierten Katalysator ana-
 log Beispiel 2;
 b) zu 65 % mit Kaliumionen dotierten Katalysator ana-
 15 log Beispiel 2;
 c) zu 75 % mit Kaliumionen dotierten Katalysator analog
 Beispiel 2

3105399

- 21 -
33.

vorgelegt. Zu dieser Suspension ließ man unter Rühren innerhalb von 3 Stunden 66,1 g = 1 Mol frisch destilliertes Cyclopentadien zutropfen und eine Stunde nachrühren. Die Reaktionstemperatur betrug 20°C.

5 Folgende Acetoxylierungsprodukte wurden erhalten:

Katalysator mit K ⁺ -Dotierung	55 %	65 %	75 %
Acetoxylierungsprodukte in g	35,1	28,4	23,6
davon			
Cyclopentenylacetat in %	11,7	15,5	21,2
Dicyclopentenylacetat in %	31,9	39,4	47,0
C ₁₅ -Acetat in %	56,4	41,5	31,8

10 Daneben entstand Dicyclopentadien. Dieses läßt sich bekanntlich leicht thermisch in das Ausgangsprodukt Cyclopentadien zurückführen, so daß praktisch jeweils diese Acetate in Summe mit 100 %iger Selektivität gebildet wurden.

15 Setzt man statt der mit Kalium dotierten Katalysatoren den nicht-dotierten Ionenaustauscher aus Beispiel 2 ein, so tritt totale Polymerisation des Cyclopentadiens bis zur Verkokung ein.

Beispiel 10

In einem thermostatisierten Reaktionsgefäß mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Rührer wurden 222 g Propionsäure nebst jeweils

3105399

- 22 -

. 34 .

- a) 10 g getrockneten und fein gemahlenem nicht-dotiertem Ionenaustauscher bzw.
b) 10 g getrockneten und fein gemahlenem mit 25 % Kalium dotiertem Katalysator analog Beispiel 2

5 vorgelegt.

Zu dieser Suspension wurde unter Rühren innerhalb von 6 Stunden 208 g frisch destilliertes Styrol zugetropft. Die Reaktionstemperatur betrug 30°C.

Folgende Produkte wurden erhalten:

10	Katalysator	nach a)	nach b)
	Reaktionsprodukte in g	264	192
	davon Phenylethylpropionat in g	73	127
	bzw. Phenylethylpropionat in %	28	66
	Umsatz Styrol in %	93	63
	Ausbeute an Phenylethylpropionat in %	21	36
	Selektivität Phenylethylpropionat in %	22	57

Beispiel 11

15 In einem thermostatisierten Reaktionsgefäß mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Rührer wurden 180 g Eisessig nebst 10 g feingemahlenem Katalysator nach Beispiel 2, der mit 45 % Kalium dotiert war, vorgelegt. Unter Rühren und bei konstanter Reaktionstemperatur von 50°C wurde innerhalb von 5 Stunden 86 g frisch destilliertes Vinylacetat zugetropft.

3105399

- 38 -

.35.

Es fielen an:

	Reaktionsprodukte	136	g
	davon 1,1-Diacetoxyethan	127	g
	davon 1,1-Diacetoxyethan	93	%
5	Selektivität bezogen auf Vinylacetat	87	%

Beispiel 12

In einen Festbettreaktor wurde ein Buten-Eisessig-Gemisch folgender Zusammensetzung

10	i-Butan	2,35	%
	n-Butan	8,97	%
	i-Buten	0,49	%
	n-Buten-1	10,28	%
	n-Buten-2 trans	19,74	%
15	n-Buten-2 cis	12,27	%
	höhere Kohlenwasserstoffe	0,08	%
	Eisessig	45,52	%

- kontinuierlich bei einer konstanten Temperatur von 100° und einem Druck von 20 bar über dotierte Katalysatoren gefahren, Das Molverhältnis Summe C₄-Olefine:Eisessig betrug 1 : 1. Die Einsatzmenge (Summe C₄-Schnitt + Eisessig) betrug 25 g = 33 ml pro Stunde. Die in der Tabelle angegebenen Mengen Katalysator entsprechen infolge der Quellung einem Volumen von etwa 30 ml. Somit betrug die LHSV (liquid hourly space velocity) etwa 1 ml Substrat

pro 1 ml Katalysator pro Stunde. Die Reaktions-
produkte wurden gesammelt und jeweils alle 4 Stunden
bilanziert. Die Katalysatoren hatten jeweils als
Grundlage den Ionenaustauscher Lewatit SPC 118
5 in gekörnter Form und waren entsprechend den Bei-
spielen 1 bzw. 2 mit 5 %, 15 % und 25 % Kalium-,
5 % Barium-, 5 % Zink- und 5 % Eisen-III-Ionen,
ferner 5 %, 10 % und 25 % Triethylammoniumion (TEA)
dotiert. Als Vergleich wurde der nicht dotierte
10 Lewatit SPC 118 eingesetzt. Bei der Katalysator-
einwaage wurde der Gehalt an Gesamt-Sulfonsäure-
gruppen (= Summe freie und neutralisierte) konstant
gehalten.

An der Tabelle sieht man den Einfluß der Dotierung
15 der Ionenaustauscher auf die Ausbeute und Selektivität
des 2-Butylacetats bzw. der C_4 -Dimeren.
Mit zunehmender Dotierung mit Kalium-Ionen nehmen
Ausbeute und Selektivität des 2-Butylacetats zu,
während die C_8 -Olefine entsprechend abnehmen. Eine
20 jeweils 5 %ige Dotierung des Ionenaustauschers mit
Kalium, Barium oder Triethylamin bringt etwa die
gleiche Ausbeutesteigerung an 2-Butylacetat. Mit
25 % Triethylamin sinkt der Anfall an Butyl-
acetat stark, obgleich die Selektivität noch zu-
nimmt.

Tabelle zu Beispiel 12

Veresterung n-Buten mit Essigsäure

Katalysator-Dotierung *	keine	K 5	K 10	K 25	Ba 5	TEA 5	TEA 10	TEA 25	Zn 5	Fe(III) 5
Katalysator in g	10,7	10,8	10,9	11,2	10,9	10,9	11,2	11,9	10,8	10,7
Einsatz Essigsäure in g	44,2	45,8	45,8	45,8	44,2	45,5	45,5	45,5	45,5	45,5
Einsatz C ₄ -Schnitt in g	55,8	54,2	54,2	54,2	55,8	54,5	54,5	54,5	54,5	54,5
davon Butene in g	44,5	42,9	42,9	42,9	44,5	43,1	43,1	43,1	43,1	43,1
Reaktionsprodukte in g	58,8	60,5	59,4	59,0	58,4	60,2	59,2	43,5	59,8	60,9
davon 2-Butylacetat in g	53,1	56,0	56,4	57,0	55,2	55,8	55,9	42,1	52,8	53,7
davon C ₄ -Dimere in g	5,7	4,5	3,0	2,0	3,2	4,4	3,2	1,4	7,0	7,2
Essigsäure-Umsatz in %	62,1	63,2	63,6	64,3	64,5	63,4	63,5	47,8	60,0	61,0
Buten-Umsatz in %	71,7	73,7	70,6	69,0	68,2	72,6	70,3	50,5	75,5	77,1
Selektivität an 2-Butylacetat in %	81,8	85,8	90,1	93,3	89,3	86,0	89,3	93,6	78,5	78,2

* Katalysator-Dotierung: keine = nicht dotierter Ionenaustauscher wie in Beispiel 2;

K, Ba, TEA, Zn, Fe(III) = Kation zur Dotierung

Zahl = Prozentsatz der mit dem genannten Kation neutralisierten Sulfonsäuregruppen.



AUSLEGESCHRIFT 1 135 897

B 56051 IV b/12 o

ANMELDETAG: 28. DEZEMBER 1959

BEKANNTMACHUNG

DER ANMELDUNG

UNDAUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 6. SEPTEMBER 1962

1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Tertiär-butylestern der Acrylsäure oder von in α -Stellung durch Chlor oder Alkylreste substituierter Acrylsäure.

Es ist bekannt, daß man Acrylsäure in Gegenwart von geeigneten Katalysatoren mit Alkoholen verestern kann. Bei der Herstellung der Acrylsäureester von niedermolekularen Alkoholen bestehen keine wesentlichen Schwierigkeiten, soweit es sich um die primären Alkohole handelt. Auch sekundäre Alkohole lassen sich noch gut mit Acrylsäure verestern. Versucht man jedoch, Acrylsäure mit einem tertiären Alkohol, z. B. mit Tertiär-butanol, zu verestern, so erhält man den Acrylsäuretertiär-butylester nur in schlechten Ausbeuten. Dies ist auf die Unbeständigkeit des Tertiär-butanol zurückzuführen.

Auch durch unmittelbare Umsetzung von Acetylen mit Kohlenmonoxyd bzw. Nickelcarbonyl und Tertiär-butanol kann man den Acrylsäuretertiär-butylester technisch nicht in befriedigender Ausbeute herstellen.

So werden bei der Umsetzung von Acetylen mit Tertiär-butanol und Nickelcarbonyl aus 100 Teilen Tertiär-butanol nur 40 Teile Acrylsäuretertiär-butylester erhalten. Außerdem erfordert der Umgang mit dem giftigen Nickelcarbonyl besondere Vorsichtsmaßnahmen.

Versucht man, Acrylsäure mit flüssigem Isobutylene umzusetzen, so entsteht der Acrylsäuretertiär-butylester auch nur in unbefriedigenden Ausbeuten, weil sich aus einem Teil des flüssigen Isobutylen Diisobutylene bildet.

Die Umsetzung der Acrylsäure mit Isobutylene zum Acrylsäuretertiär-butylester wird durch sauer reagierende Katalysatoren begünstigt. Gleichzeitig begünstigen die sauer reagierenden Katalysatoren jedoch auch die Polymerisation des Isobutylen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß man Tertiär-butylester der Acrylsäure oder von in α -Stellung durch Chlor oder Alkylreste substituierter Acrylsäure in guten Ausbeuten herstellen kann, wenn man bei gewöhnlicher oder schwach erhöhter Temperatur, gegebenenfalls unter schwach erhöhtem Druck bei etwa 1 bis 5 at, in die Acrylsäure oder in die in α -Stellung durch Chlor oder Alkylreste substituierte Acrylsäure in Gegenwart eines sauer reagierenden Veresterungskatalysators und in Gegenwart von hochsiedenden Lösungsmitteln, in denen die Acrylsäure oder die in α -Stellung durch Chlor oder Alkylreste substituierte Acrylsäure glatt löslich ist, gasförmiges Isobutylene in mindestens 10%igem Überschuß, bezogen auf die für die Veresterung der

Verfahren zur Herstellung
von Tertiär-butylestern der Acrylsäure
oder von in α -Stellung durch Chlor
oder Alkylreste substituierter Acrylsäure

Anmelder:

Badische Anilin- & Soda-Fabrik
Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen/Rhein

Dr. Wilhelm Baumeister, Heidelberg,
und Dr. Erich Haarer, Ludwigshafen/Rhein,
sind als Erfinder genannt worden

2

Acrylsäure erforderliche stöchiometrische Menge, einleitet.

Geeignete inerte hochsiedende Lösungsmittel sind beispielsweise Gasöle oder andere mineralische Öle, die Siedebereiche zwischen etwa 300 und 400°C unter Normaldruck haben. Auch Polyisobutylene mit einem Molekulargewicht von etwa 1000, das bei 150 bis 350°C unter Normaldruck siedet, ist als Lösungsmittel, in dem sich Acrylsäure, α -Chloracrylsäure oder durch Alkylreste in α -Stellung substituierte Acrylsäure glatt lösen, geeignet. Die Verwendung solcher hochsiedender Lösungsmittel ist besonders vorteilhaft, da bei der Destillation des Rohestergemisches die Öle als hochsiedender Rückstand im Destillationsgefäß verbleiben und die Tertiär-butylester lösungsmittelfrei sind. Die bei der Destillation als Rückstand verbleibenden Öle werden quantitativ zurückgewonnen und können wieder verwendet werden.

Die Umsetzung wird bei Raumtemperatur durchgeführt. Durch eine Erhöhung der Temperatur wird zwar die Reaktion beschleunigt, gleichzeitig erfolgt aber bei der Verwendung von Säuren als Katalysator eine Spaltung der Ester. Die günstigste Temperatur läßt sich durch Vorversuche leicht ermitteln. Da mit zunehmender Reaktionsdauer und mit steigender Temperatur die Bildung der Dimeren und höheren Polymeren des Isobutylen begünstigt wird, ist es unter Umständen vorteilhaft, den Umsatz unter leicht erhöhtem Druck bei etwa 1 bis 5 at vorzunehmen, da

dadurch der Durchsatz vergrößert und die Reaktionsdauer verkürzt wird.

Als Veresterungskatalysator wird konzentrierte Schwefelsäure verwendet. Man benötigt im allgemeinen 4 bis 10 Gewichtsprozent Schwefelsäure, bezogen auf die zu veresternde Acrylsäure. Außer Schwefelsäure kann man auch vorteilhaft Chlorsulfonsäure oder saure Ester der Schwefelsäure, wie Monoisobutylsulfat, verwenden.

Auch andere saure Veresterungskatalysatoren, z. B. Bortrifluorid und dessen Komplexverbindungen, können verwendet werden. Sie sind jedoch nicht so geeignet wie Schwefelsäure, weil das Bortrifluorid die Polymerisation von Isobutylen katalytisch bewirkt, und man darum in dem Umsetzungsgemisch größere Mengen an Diisobutylen und höheren Polymeren vorfindet.

Während der Umsetzung oder bei der Aufarbeitung des gebildeten Esters können, um die vorzeitige Polymerisation der Säure bzw. des gebildeten Esters zu verhindern, Polymerisationsverzögerer, beispielsweise Hydrochinon oder Thiodiphenylamin, in Mengen von etwa 0,05 bis 1 Gewichtsprozent, bezogen auf die angewendete ungesättigte Säure, zugesetzt werden.

Das Isobutylen muß in einem Überschuß, bezogen auf die zu veresternde Menge der Acrylsäure, eingeleitet werden, und zwar in einer Menge, die etwa 10 bis 30% über der für die Veresterung stöchiometrisch erforderlichen Menge liegt. Mit einem geringen Überschuß erzielt man nur unbefriedigende Ausbeuten; ein größerer Überschuß bringt keine besonderen Vorteile, weil die Ausbeuten nicht mehr erhöht werden. Das Isobutylen soll während der ganzen Reaktionsdauer möglichst gleichmäßig eingeleitet werden, da ein anfänglich zu großer Überschuß die Bildung von Polymeren des Isobutylens begünstigt.

Die in dem Beispiel genannten Teile sind Gewichtsteile.

Beispiel.

In eine Mischung aus 1000 Teilen Acrylsäure, 60 Teilen konzentrierter Schwefelsäure, 5 Teilen Thiodiphenylamin und 500 Teilen Polyisobutylen vom Molekulargewicht 1000 und einem Siedepunkt von etwa 300° C wird Isobutylen bei 25° C gleichmäßig durch eine Glasfritte eingeleitet. Das Isobutylen wird zu Beginn der Reaktion vollständig aufgenommen. Beim weiteren Einleiten wird ein Teil des eingeleiteten Isobutylens nicht mehr verbraucht und als Abgas abgeführt. Die Zugabe von Isobutylen wird unterbrochen, wenn das Reaktionsgemisch um 975 Teile zugenommen hat.

Das Reaktionsgemisch wird anschließend sofort mit Wasser und mit 2- bis 5%iger Natronlauge gewaschen, bis in dem Waschwasser kein Sulfat mehr nachgewiesen werden kann. Das gewaschene Reaktionsgemisch, das neben etwas Wasser im wesentlichen aus dem Acrylsäuretertiär-butylester und nicht umgesetzter Acrylsäure besteht, wird unter vermin-

dertem Druck (60 mm Quecksilbersäule) bei 48 bis 50° C destilliert. Man erhält 1314 Teile Acrylsäuretertiär-butylester und 191 Teile nicht umgesetzte Acrylsäure. Die Ausbeute an Acrylsäuretertiär-butylester, bezogen auf die Menge der eingesetzten Acrylsäure, beträgt 74,6%. Bezogen auf die umgesetzte Acrylsäure beträgt die Ausbeute 91%.

Der reine Ester hat folgende Kennzahlen: $K_p = 61$ bis 63° ; $n_D^{20} = 1,4265$; $D_4^{20} = 0,8746$; Verseifungszahl = 394.

Arbeitet man unter sonst gleichen Bedingungen, bricht das Einleiten des Isobutylens jedoch ab, sobald die theoretische Menge eingeleitet worden ist, so beträgt die Ausbeute an Ester, bezogen auf die eingesetzte Acrylsäure, nur 58% und die Ausbeute, bezogen auf die umgesetzte Acrylsäure, nur 77%.

Es war schon bekannt, daß man gesättigte Carbonsäuren, z. B. Essigsäure, in Gegenwart von starken Säuren mit Olefinen verestern kann. Mit Isobutylen oder Isoamylen bilden sich dabei die tertiären Ester der Carbonsäuren. Es war ferner bekannt, daß man diese Umsetzung bei möglichst niedrigen Temperaturen und mit hohen Katalysatormengen vornimmt. Obwohl man auch schon bei diesem bekannten Verfahren die verzweigt-kettigen Olefine im Überschuß angewendet hat, waren die erzielten Ausbeuten sehr unbefriedigend. Auch bei langen Reaktionszeiten erhielt man Ausbeuten, die unter 70%, in den meisten Fällen sogar nur bei 25%, lagen.

Es war darum überraschend, daß man aus Acrylsäure und Isobutylen in guten Ausbeuten den Tertiär-butylester der Acrylsäure erhält, wenn man die Umsetzung mit überschüssigem gasförmigem Isobutylen durchführt.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Tertiär-butylestern der Acrylsäure oder von in α -Stellung durch Chlor oder Alkylreste substituierter Acrylsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man bei gewöhnlicher oder schwach erhöhter Temperatur, gegebenenfalls unter schwach erhöhtem Druck bei etwa 1 bis 5 at, in die Acrylsäure oder in die in α -Stellung durch Chlor oder Alkylreste substituierte Acrylsäure in Gegenwart eines sauer reagierenden Veresterungskatalysators und in Gegenwart von hochsiedenden Lösungsmitteln, in denen die Acrylsäure oder die in die α -Stellung durch Chlor oder Alkylreste substituierte Acrylsäure glatt löslich ist, gasförmiges Isobutylen in mindestens 10%igem Überschuß, bezogen auf die für die Veresterung der Acrylsäure erforderliche stöchiometrische Menge, einleitet.

In Betracht gezogene Druckschriften:

Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 8, Teil 3, 1952, S. 534 und 535;
USA.-Patentschriften Nr. 2 414 999, 2 415 000, 2 533 938;
österreichische Patentschrift Nr. 164 026.